

N° d'ordre :

A.O. 8426

THESE

présentée à l'UER de Chimie de l'Université de Nantes

par

René QUEIGNEC

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

CONTRIBUTION A L'ETUDE CHIMICO-PHYSIQUE

DES COMPOSES ACETYLENIQUES

PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

Soutenue le 22 Mai 1973 devant la Commission d'examen

MM. B. WOJTKOWIAK, président

T. YVERNAULT, }
M. CHABANEL, } examinateurs

V. LORENZELLI, membre invité

1911
AN 1122

THÈSE

Présentée à l'Université de Caen par

par

Mme GUYOTTE

pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences

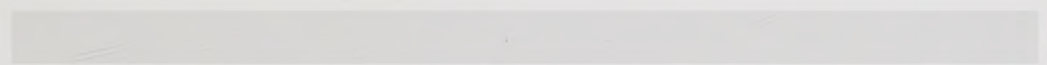
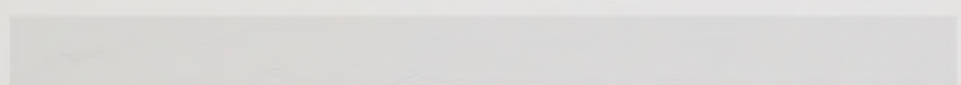


Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE CHIMICO-PHYSIQUE

PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET PHOTOGRAPHIE À LA LIGNE

Soutenue le 22 mai 1911 devant la Commission d'examen



M. E. MEYERHOFER, président

T. VERHAULT,

M. CHANDEL,

examinateurs

N° d'ordre :

A.O. 8426

THESE

présentée à l'UER de Chimie de l'Université de Nantes

par

René QUEIGNEC

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

CONTRIBUTION A L'ETUDE CHIMICO-PHYSIQUE

DES COMPOSES ACETYLENIQUES

PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

Soutenue le 22 Mai 1973 devant la Commission d'examen

MM. B. WOJTKOWIAK, président

T. YVERNAULT, }
M. CHABANEL, } examinateurs

V. LORENZELLI, membre invité

THÈSE

présentée à l'Université de Groningue

par

ROSE DEBIEBEC

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

laquelle

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE CHIMICO-PHYSIQUE

DES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES

PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE



Reçue le 22 mai 1973 dans la Bibliothèque Universitaire

MR. B. WOLTKOWIAK, président

MR. J. VERHAAR, T.

MR. CHABANEL, /

MR. LORENTS, /

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	3
PREMIÈRE PARTIE - PRINCIPES DE LA MÉTHODE D'ENSEIGNEMENT	5
CHAPITRE I - ENSEIGNEMENT DE LA MÉTHODE D'ENSEIGNEMENT	7
1 - Définition de la méthode d'enseignement	7
2 - Buts de la méthode d'enseignement	11
3 - Principes de la méthode d'enseignement	13
4 - Méthodes d'enseignement	15
5 - Évaluation de la méthode d'enseignement	17
6 - Conclusion	19
CHAPITRE II - PRINCIPES DE LA MÉTHODE D'ENSEIGNEMENT	21
1 - Définition de la méthode d'enseignement	21
2 - Buts de la méthode d'enseignement	23
3 - Principes de la méthode d'enseignement	25
4 - Méthodes d'enseignement	27
5 - Évaluation de la méthode d'enseignement	29
6 - Conclusion	31
CHAPITRE III - PRINCIPES DE LA MÉTHODE D'ENSEIGNEMENT	33
1 - Définition de la méthode d'enseignement	33
2 - Buts de la méthode d'enseignement	35
3 - Principes de la méthode d'enseignement	37
4 - Méthodes d'enseignement	39
5 - Évaluation de la méthode d'enseignement	41
6 - Conclusion	43
CHAPITRE IV - PRINCIPES DE LA MÉTHODE D'ENSEIGNEMENT	45
1 - Définition de la méthode d'enseignement	45
2 - Buts de la méthode d'enseignement	47
3 - Principes de la méthode d'enseignement	49
4 - Méthodes d'enseignement	51
5 - Évaluation de la méthode d'enseignement	53
6 - Conclusion	55

A mes parents, à ma femme, à Gaëlle et Arm

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	5
PREMIERE PARTIE - ETUDE DE LA TRIPLE LIAISON ACETYLENIQUE	7
CHAPITRE I - ETUDE de la FREQUENCE et de l'INTENSITE INTEGREE de la TRIPLE LIAISON ACETYLENIQUE	9
I - Généralités et mise au point	9
II - Etude des divers facteurs agissant sur la position de la bande $\nu_{C \equiv C}$	11
A) Facteurs externes à la molécule	11
B) Facteurs internes à la molécule	11
1°) Effet des masses	12
2°) Couplage des vibreurs	13
3°) Mise en évidence du couplage entre les vibreurs	14
4°) Facteurs électriques	18
a) Alcyne du type $XC \equiv CY$ où X hétéroatome et Y = H, CH_3 et C_6H_5	18
b) Alcyne de type $RC \equiv CY$ où R est un groupement carboné et Y = H, D, CH_3 ou C_6H_5	25
III - Etude de l'intensité intégrée de la bande $\nu_{C \equiv C}$	28
1°) Généralités	28
2°) Résultats	29
IV - Conclusion	33
CHAPITRE II - ETUDE de la BASICITE de la TRIPLE LIAISON	35
I - Etude des associations moléculaires alcyne - Ag^+ par chromato- graphie gaz-liquide	35
1°) Généralités	35
2°) Exposé des méthodes	37
3°) Mode opératoire	40
4°) Résultats	42
5°) Discussion	50
II - Etude des associations alcyne - phénol par spectroscopie infra- rouge	54
1°) Méthode	54
2°) Mode opératoire	55

3°) Résultats	56
4°) Discussion	59
III - Conclusion	62
DEUXIEME PARTIE - LA LIAISON $\equiv$ CH DES ALCYNES -1.....	63
CHAPITRE I - ETUDE DE LA FREQUENCE, DE L'INTENSITE INTEGREE ET DE LA LIAISON CH.....	65
I - Fréquence de la bande CH	65
II - Intensité intégrée de la bande CH	68
III - Acidité relative des liaisons CH	69
CHAPITRE II - ETUDE DES ASSOCIATIONS ALCYNES -1 - ACCEPTEURS DE PROTON PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE.....	75
I - Etude par spectroscopie d'absorption infrarouge	75
1°) Méthodes utilisées	75
2°) Résultats	77
3°) Effet de solvant sur les constantes d'équilibre	79
II - Etude par chromatographie gaz-liquide	81
1°) Résultats	82
2°) Discussion	87
3°) Facteurs agissant sur l'acidité du proton acétylénique	90
4°) Comparaison des méthodes chromatographique et spectroscopique de détermination des constantes d'équilibre	93
TROISIEME PARTIE - AUTOASSOCIATION DES ALCYNES -1.....	97
INTRODUCTION	97
CHAPITRE I - AUTOASSOCIATION DES ALCYNES -1.....	99
I - Première méthode de détermination des constantes d'autoassociation	99
1°) Exposé de la méthode.....	99
2°) Résultats	100
3°) Discussion	101
II - Deuxième méthode de détermination des constantes d'autoassociation.....	104
1°) Exposé de la méthode.....	104
2°) Résultats	105
3°) Discussion	110
CHAPITRE II - AUTOASSOCIATION DES ALCOOLS ACETYLENIQUES.....	113
I - Etude qualitative	113

1°) Le méthyl-2 butanol-2.....	114
2°) Le méthyl-2 méthoxy-2 butyne-3.....	115
3°) Le méthyl-2 butyne-3 ol-2	117
II – Etude quantitative.....	120
1°) Méthodes de calcul des constantes d'autoassociation.....	120
a) Méthode du laboratoire.....	120
b) Méthode de Pineau.....	124
2°) Résultats du calcul des constantes d'autoassociation.....	125
a) Cas du méthyl-2 butanol-2.....	125
b) Cas du méthyl-2 méthoxy-2 butyne-3.....	129
c) Cas du méthyl-2 butyne-3 ol-2.....	129
d) Discussion des résultats	133
III – Comparaison des résultats obtenus par infrarouge à ceux d'autres techniques	139
1°) Dipolmétrie.....	139
2°) Cryométrie	144
CONCLUSION.....	147
ANNEXE.....	149
BIBLIOGRAPHIE.....	151

■■■■■■■■

Ce travail a été effectué au laboratoire de Spectrochimie moléculaire de l'Université de Nantes.

Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur le Professeur WOJTKO-WIAK ma profonde gratitude pour la sollicitude avec laquelle il a dirigé ce travail.

Que Messieurs les Professeurs YVERNAULT, CHABANEL et LORENZELLI veuillent bien trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.

Je remercie tous les membres du laboratoire pour l'aide que j'ai trouvée auprès d'eux.

INTRODUCTION

Dans le cadre des études effectuées au laboratoire sur les interactions moléculaires donneurs - accepteurs, nous nous proposons d'étudier l'autoassociation des composés acétyléniques.

Nous serons amenés à examiner les propriétés basiques de la triple liaison des alcynes ainsi que les propriétés acides de la liaison CH des alcynes - 1.

Pour réaliser cette étude nous utiliserons deux méthodes de détermination des constantes d'équilibre, l'une classique, la spectroscopie d'absorption infrarouge, l'autre plus récente, la chromatographie gaz-liquide.

Les produits utilisés au cours de ce travail sont décrits en annexe.

■■■■■■■■

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE LA TRIPLE LIAISON ACETYLENIQUE.

|||||

Dans cette partie, nous vous proposons d'étudier les caractéristiques du vibreur $\nu_{C\equiv C}$ des alcynes $XC\equiv CY$ en absorption infrarouge. Bien qu'il soit couplé aux vibreurs $-CX$ et $-CY$ qui possèdent eux aussi une symétrie axiale, nous essaierons de définir les facteurs qui perturbent la position de la bande $\nu_{C\equiv C}$ et nous tenterons de relier la fréquence et l'intensité intégrée à l'électronégativité ou au facteur de Taft des substituants X et Y pour mettre plus spécialement en évidence la contribution des effets électroniques souvent négligés dans le passé. Dans un second stade, en utilisant simultanément la chromatographie gaz-liquide et la spectroscopie infrarouge, nous étudierons les propriétés basiques de la triple liaison acétylénique.

|||||

CHAPITRE I

ETUDE DE LA FREQUENCE ET DE L'INTENSITE INTEGREE DE LA TRIPLE LIAISON ACETYLENIQUE.

I - GENERALITES ET MISE AU POINT.

Les spectres infrarouges des composés acétyléniques présentent en général une bande faible attribuée au vibreur $\nu_{C \equiv C}$. Une augmentation de la symétrie de la molécule diminue l'intensité de la bande en spectroscopie infrarouge et l'augmente en spectroscopie Raman. Cette symétrie peut ne pas être seulement géométrique, mais électrique (1) (2).

Les spectres infrarouges du vibreur $\nu_{C \equiv C}$ des alcynes disubstitués, des halogéno - 1, alcynes - 1, des cétones α - acétyléniques et des alcynes ramifiés présentent, dans certains cas, deux bandes d'absorption. Le dédoublement de la bande $\nu_{C \equiv C}$ a été attribué à une résonance de Fermi (3). Par exemple, le diméthyl - 3,3 butyne - 1, à l'état liquide pur ou en solution dans le tétrachlorure de carbone, présente une bande d'intensité moyenne à 2108 cm^{-1} accompagnée d'une bande plus faible à 2138 cm^{-1} ; le rapport d'intensité des deux bandes est voisin de 2,5. La bande à 2108 cm^{-1} est attribuée au vibreur $\nu_{C \equiv C}$, celle qui est située à 2138 cm^{-1} appartiendrait à l'une des deux combinaisons suivantes :

$$2887 \text{ (vibration de valence symétrique des } CH_3) - 762 = 2125$$

$$\text{ou } 1367 \text{ (vibration de déformation symétrique des } CH_3) + 762 = 2129$$

exaltée par résonance de Fermi. La bande intense à 762 cm^{-1} est attribuée à une vibration ν_{C-C} .

Depuis les premiers travaux de LEVIN et MEYER (4) sur le spectre de l'acétylène, de nombreux auteurs ont étudié les alcynes en spectrophotométrie infrarouge ou Raman.

Parmi les travaux les plus importants, citons les résultats récapitulatifs de SHEPPARD et SIMPSON (5), BELLAMY (6) et DALE (7).

Les premiers ont proposé que l'élévation de fréquence observée en passant de l'acétylène aux alcynes - 1 puis aux alcynes disubstitués est due au fait que dans l'acétylène une résonance avec la vibration de valence ν_{CH} de plus haute fréquence et de même symétrie abaisse la fréquence de la bande $\nu_{C \equiv C}$, tandis que dans les dérivés substitués la vibration de valence adjacente ν_{C-C} provoque un déplacement plus faible et de sens opposé. Ils remarquent également qu'un substituant insaturé (vinyle ou phényle) conjugué à la triple liaison abaisse la fréquence de vibration de cette dernière.

BELLAMY, en plus des remarques précédentes, signale que pour les alcynes $XC \equiv CH$ l'ordre des fréquences décroît selon $F > OR > CH_3 > Cl > Ar > I$, ce qui correspond également à l'ordre décroissant des constantes de force des liaisons CX , indépendamment des électronégativités ou de divers paramètres mesurant la polarité du substituant. Cependant, le fait que le point représentatif du fluor sur le diagramme $\nu_{C \equiv C} = f(k_{CX})^*$ ne soit pas aligné avec celui des autres substituants l'incite à penser que la contribution des effets polaires n'est pas absente parmi les facteurs perturbant la position de la bande $\nu_{C \equiv C}$.

DALE attribue une plus grande importance au couplage mécanique des vibreurs. Il conclut même que lorsqu'on en a tenu compte, toute discussion ultérieure est superflue.

Nous ne pensons pas que cette conclusion soit satisfaisante et nous accorderons une participation non négligeable aux effets électroniques sur la position des bandes $\nu_{C \equiv C}$ (8).

* constante de force de CX dans CH_3X .

II - ETUDE DES DIVERS FACTEURS AGISSANT SUR LA POSITION DE LA BANDE $\nu_{C\equiv C}$.

A - FACTEURS EXTERNES à la MOLÉCULE.

En plus des facteurs intramoléculaires que nous allons examiner ci-dessous, l'effet de solvant peut également déplacer la fréquence de la triple liaison, bien qu'une telle liaison ne soit pas très polaire.

Les solvants "non polaires" n'ont en général qu'une faible influence : l'abaissement de la fréquence de $\nu_{C\equiv C}$ entre le gaz et la solution dans le tétrachlorure de carbone est de $7,5\text{ cm}^{-1}$ pour l'heptyne-1, de 8 cm^{-1} pour le triméthylsilylacétylène et de 2 cm^{-1} pour le propyne nitrile.

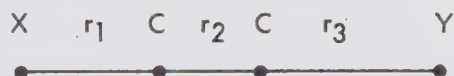
Les solvants polaires donnent des déplacements légèrement plus grands : les accepteurs de protons vont nous permettre de mettre en évidence une perturbation du vibreur $\nu_{C\equiv C}$ des alcynes-1 que nous attribuerons à une modification du couplage des vibrations ν_{CH} et $\nu_{C\equiv C}$.

Les solvants donneurs de protons qui peuvent se fixer sur les électrons π nous permettront d'établir une échelle de basicité des alcynes, fondée sur l'établissement de liaisons d'hydrogène du type $XH \dots \pi$.

B - FACTEURS INTERNES à la MOLÉCULE.

Quant aux effets intramoléculaires de déplacement de la fréquence, nous les séparons en effets mécaniques de couplage et en effets électriques.

L'importance des effets de couplage peut s'illustrer de façon relativement simple en considérant un modèle à quatre masses du type $XC \equiv CY$.



Les atomes étant alignés et en ne tenant compte que des mouvements selon l'axe XY , l'énergie potentielle est de la forme :

$$\begin{aligned} 2V = K_{C-X} \Delta r_1^2 + K_{C\equiv C} \Delta r_2^2 + K_{C-Y} \Delta r_3^2 + 2K_{12} \Delta r_1 \Delta r_2 + 2K_{23} \Delta r_2 \Delta r_3 \\ + 2K_{13} \Delta r_1 \Delta r_3 \end{aligned}$$

K_{12} est la constante de force d'interaction entre CX et $C \equiv C$
 K_{23} " " " CY et $C \equiv C$
 K_{13} " " " CX et CY

K_{13} pourra éventuellement être négligée.

Compte tenu de la linéarité de la molécule et de la symétrie axiale des vibreurs CX et $C \equiv C$ d'une part et CY et $C \equiv C$ de l'autre, ces vibreurs seront couplés. Par exemple, dans le cas de HCN et DCN, le vibreur $C \equiv N$ "comporte" respectivement 5 % et 34 % de vibration CH ou CD (9). BIGOTTO et GALASSO (10), calculant la distribution de l'énergie potentielle, ont montré que le caractère de vibration de valence $\nu_{C \equiv C}$ décroît de 89 % à 59 % en passant de $CF_3C \equiv CH$ à $CF_3C \equiv CD$.

La fréquence du vibreur $\nu_{C \equiv C}$ dépendra donc, du point de vue mécanique, des masses X et Y, des constantes de force K_{CX} et K_{CY} ainsi que des constantes de couplage les plus importantes K_{12} et K_{23} .

Il ne faut pas cependant sous-estimer l'influence électronique des substituants X et Y qui agissent par effet inductif et (ou) mésomère et par effet de champ direct.

1°) - Effet des masses.

LORD et MILLER (11) ont montré qu'en passant des alcynes -1 aux deutério-1 alcynes et aux alcynes disubstitués, l'effet de masse se manifeste très nettement sur la position de la fréquence $\nu_{C \equiv C}$, mais qu'à partir d'une masse voisine de 12 pour X et Y, cet effet reste pratiquement constant.

Selon MATHIS (1), le remplacement d'un atome de carbone en α de la triple liaison par un atome de germanium ($M=73$) n'entraîne qu'une variation de fréquence de 2 cm^{-1} environ ; la substitution de $X=28$ par $X=100$ dans une molécule $XC \equiv CY$ modifie $\nu_{C \equiv C}$ d'à peine 1 % (12).

2°) - Couplage des vibreurs.

Les fréquences propres des vibreurs A B et B C sont λ_1^0 et λ_2^0 ; lorsque les vibreurs sont couplés, on écrit (114)

$$\lambda_1 = \lambda_1^0 \left(1 + \frac{\mu_1 \mu_2}{m_2^2} \frac{\lambda_2^0}{\lambda_1^0 - \lambda_2^0} \right) \quad *$$

$$\text{et } \lambda_2 = \lambda_2^0 \left(1 - \frac{\mu_1 \mu_2}{m_2^2} \frac{\lambda_1^0}{\lambda_1^0 - \lambda_2^0} \right)$$

$$\text{avec } \frac{1}{\mu_1} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \frac{1}{\mu_2} = \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \quad \text{et} \quad \lambda_1^0 > \lambda_2^0$$

L'écart entre les fréquences réelles λ et les fréquences propres λ^0 s'accroît avec le terme :

$$\frac{\mu_1 \mu_2}{m_2^2} \frac{\lambda_1^0 \lambda_2^0}{\lambda_1^0 - \lambda_2^0}$$

Dans le cas de l'acétylène, les fréquences propres des vibrations de valence symétrique ν_{CH} et $\nu_{C \equiv C}$ sont relativement voisines : 2960 et 2200 cm^{-1} . Le couplage abaisse la plus basse fréquence $\nu_{C \equiv C}$ à 1974 cm^{-1} et élève la plus haute ν_{CH} à 3328 cm^{-1} . Dans l'acétylène deutérié, à cause de la masse du deutérium, les deux fréquences propres sont encore plus proches $\nu_{C \equiv C}$ vers 2200 et ν_{CD} vers 2300 cm^{-1} , le couplage plus intense les repousse respectivement à 1765 et 2584 cm^{-1} .

Dans les alcynes - 1 le couplage précédent du côté des hauts nombres d'onde persiste, mais il s'y oppose un couplage entre les vibreurs $\nu_{C \equiv C}$ et ν_{C-X} . Pour ce second couplage, la fréquence propre de $\nu_{C \equiv C}$ est plus élevée que celle de ν_{CX} (vers 1000 cm^{-1}), elle est donc augmentée. Le résultat de ces deux actions antagonistes est d'amener la fréquence de vibration de la triple liaison à une valeur voisine de 2120 cm^{-1} .

* m_1 = masse de A ; m_2 = masse de B et m_3 = masse de C.
 μ_1 et μ_2 = masses réduites des vibreurs A B et B C.

Enfin, le passage aux alcynes disubstitués provoque un nouvel accroissement de la fréquence par une nouvelle substitution des effets de couplage.

3°) - Mise en évidence du couplage entre les vibreurs.

Le couplage des vibreurs est mis en évidence par la simple détermination des valeurs du rapport des fréquences de l'acétylène et de l'acétylène deutérié (13) :

- Si le vibreur $\nu_{\equiv \text{CH}}$ était isolé, l'estimation approchée de la variation de fréquence observée après deutériation devrait correspondre au rapport des masses réduites des liaisons -CH et -CD

$$r = \frac{\nu_{\text{CH}}}{\nu_{\text{CD}}} = \sqrt{\frac{13}{7}} = 1,36.$$

- Si dans le cas de vibrations antisymétriques on obtient bien une valeur de r égale à 1,35, pour les vibreurs symétriques r n'est plus que de 1,25. D'autre part, en l'absence de couplage, le rapport $\frac{\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})\text{H}}}{\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})\text{D}}}$ devrait être égal à l'unité, en fait il est de 1,12.

L'effet du couplage se manifeste également lors de l'étude de l'influence de la polarité du milieu sur les vibreurs ν_{CH} ou ν_{CD} et $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$. Le déplacement relatif des fréquences $\frac{\nu_{\text{solvant}} - \nu_{\text{gaz}}}{\nu_{\text{gaz}}}$ est plus important pour ν_{CH} que pour ν_{CD} ; par contre, il est plus faible pour la triple liaison d'un alcyne -1 que pour celle de son homologue deutérié (Tableau 1).

HUONG, LASCOMBE et JOSIEN (14) ont signalé que pour l'heptyne -1, la relation suivante était vérifiée : $\sum \left(\frac{\Delta \nu}{\nu} \right)_{\text{H}} = \sum \left(\frac{\Delta \nu}{\nu} \right)_{\text{D}}$ pour deux vibreurs CH et $\text{C}\equiv\text{C}$.

Nous constatons que pour le triméthylsilylacétylène la vérification n'est qu'approximative. Au laboratoire, CORNU a fait la même remarque pour le propyne nitrile (15). Il est insuffisant de considérer uniquement les deux vibreurs ν_{CH} et $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$, il faut étendre la sommation à tous les vibreurs de même symétrie.

- TABLEAU I -

Variations de fréquence relatives des vibreurs CH ou CD et $C \equiv C$ de $(CH_3)_3 Si C \equiv CH$ et $(CH_3)_3 Si C \equiv CD$.

Solvant	$\frac{\Delta \nu}{\nu_g} 10^3$ (CH)	$\frac{\Delta \nu}{\nu_g} 10^3$ ($C \equiv C$)H	$\Sigma \frac{\Delta \nu}{\nu_g} 10^3$ H	$\frac{\Delta \nu}{\nu_g} 10^3$ (CD)	$\frac{\Delta \nu}{\nu_g} 10^3$ ($C \equiv C$) D	$\Sigma \frac{\Delta \nu}{\nu_g} 10^3$ D
CCl_4	5,0	3,9	8,9	4,6	4,2	8,8
Acétone	18,9	5,9	24,8	15,8	10,4	26,2
Acétonitrile	13,8	5,9	19,7	13,9	8,9	22,8

Si le recouvrement des bandes ν_{Si-C} (547 cm^{-1}) et δ_{CD} (540 cm^{-1}) ne nous permet pas de vérifier totalement cette hypothèse dans le cas du deutério triméthylsilylacétylène, elle l'est néanmoins dans le cas des dérivés du type $X-C \equiv C-C \equiv N$ (avec $X = H, Cl, Br, I$).

L'examen du tableau II relatif aux intensités intégrées des vibrations ν_{CH} et $\nu_{C \equiv C}$ des alcynes - 1 nous permet de faire les constatations suivantes :

- TABLEAU II -

Variations d'intensités relatives des vibreurs CH ou CD et $C \equiv C$ de $(CH_3)_3 C C \equiv C^H$ et $(CH_3)_3 Si C \equiv C^H$ dans CCl_4 .

	$(CH_3)_3 C C \equiv C^H$ I	$(CH_3)_3 C C \equiv C^D$ II	$(CH_3)_3 Si C \equiv C^H$ III	$(CH_3)_3 Si C \equiv C^D$ IV
$A_{CH \text{ ou } CD} \text{ LM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 10^3	7,3	4,95	5,7	1,075
$\frac{A}{\nu^2} \text{ LM}^{-1} \text{ cm}^{-4}$ 10^4	6,69	7,45	5,25	1,62
$A_{C \equiv C} \text{ LM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 10^3	0,63	0,23	2,8	4
$\frac{A}{\nu^2} C \equiv C \text{ LM}^{-1} \text{ cm}^{-4}$ 10^{-4}	1,4	0,58	6,74	10,96
$\Sigma \frac{A}{\nu^2} \text{ LM}^{-1} \text{ cm}^{-4}$ 10^4	8,09	8,03	11,99	12,58
$\Delta \Sigma \frac{A}{\nu^2} \text{ LM}^{-1} \text{ cm}^{-4}$ 10^4	0,06		0,59	

— Le diméthyl 3,3 butyne 1 (I) a un comportement normal pour un alcyne ; les intensités intégrées des vibreurs ν_{CH} et $\nu_{C\equiv C}$ pour le composé léger sont supérieures à celles des vibreurs homologues du dérivé deutérié II.

— L'intensité intégrée de la triple liaison du triméthylsilylacétylène deutérié IV est supérieure à celle du composé léger III.

Ceci traduit à nouveau le couplage des vibrations, en effet BUCKINGHAM (16) a proposé la relation :

$$\sum \left(\frac{A}{\nu^2} \right)_H = \sum \left(\frac{A}{\nu^2} \right)_D .$$

Si pour les composés carbonés I et II l'écart des sommes est pratiquement nul, il est non négligeable pour les composés siliciés III et IV.

Mais nous avons vu qu'il n'était pas possible de tenir compte du vibreur $Si-C\equiv$, ce qui aurait peut-être permis de réduire la différence entre les deux sommes. L'interaction du type $p_\pi - d_\pi$ entre l'atome de silicium et le système π n'est sans doute pas étrangère à l'anomalie observée.

Une nouvelle preuve expérimentale du couplage est l'observation d'un dédoublement de la bande $\nu_{C\equiv C}$ lors de l'association par liaison d'hydrogène entre un alcyne - 1 et un accepteur de proton.

SHIGORIN et al. (17) l'ont signalé pour l'association triméthylsilylacétylène - triéthylamine. Au laboratoire, le même phénomène a été mis en évidence entre $HC\equiv CCN$ et $DC\equiv CCN$ d'une part, la butanone et le butoxybutane de l'autre (15).

Pour notre part, nous avons étudié les composés $(C_2H_5)_3 Si C\equiv CH$ et $(C_2H_5)_3 Si C\equiv CD$. Nous constatons que pour le composé hydrogéné, la bande de la triple liaison est simplement élargie dans le butoxybutane par rapport au tétrachlorure de carbone, tandis qu'elle est dédoublée en présence du puissant accepteur de proton qu'est la triéthylamine (Fig. 1). Pour le composé deutérié

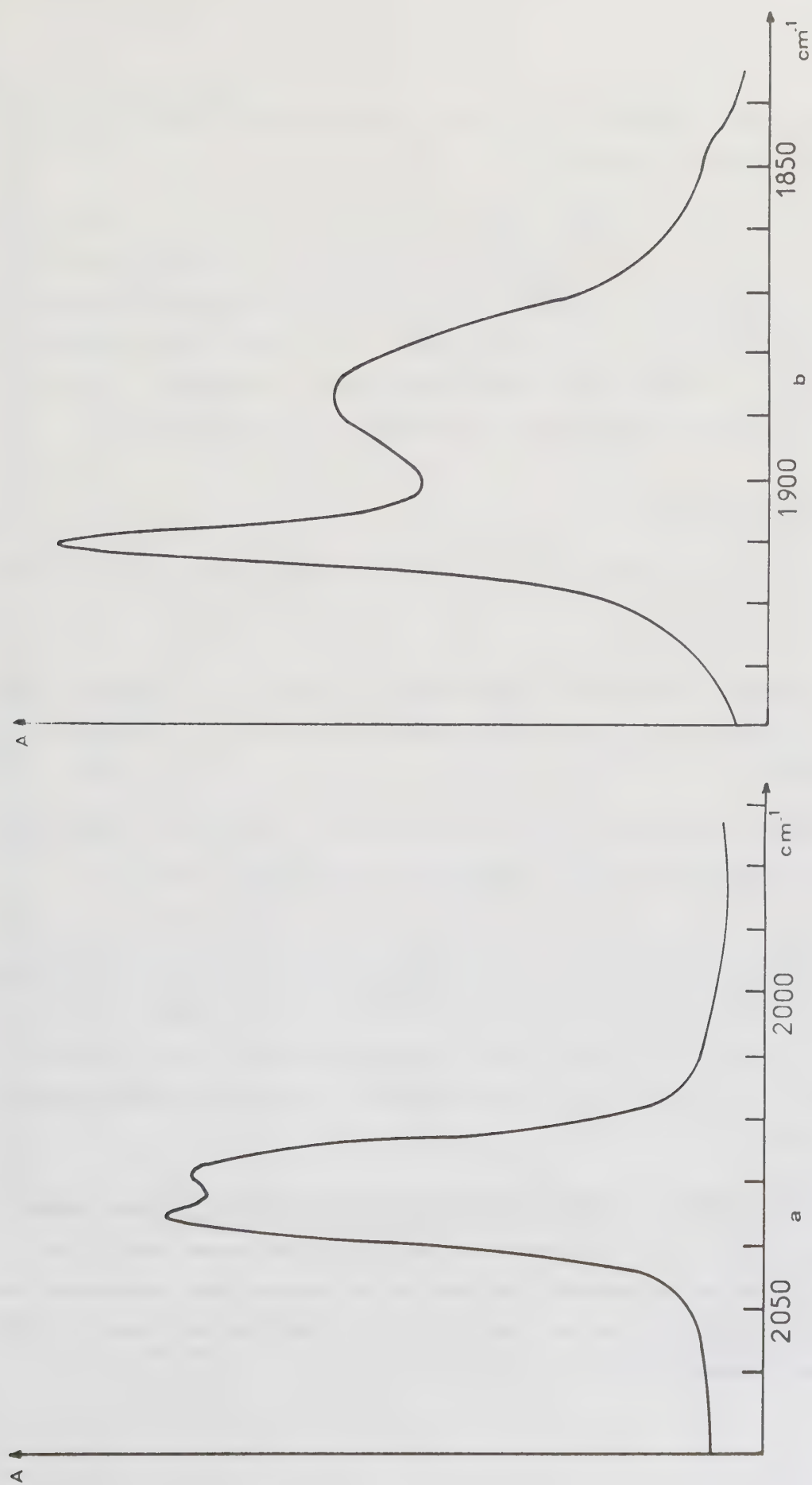


Fig. 1. — Dédoublément de la bande de vibration $\nu \text{ C} \equiv \text{C}$ lors de l'association triéthylamine-triméthylsilylacétylène (a) et triméthylsilylacétylène deutérié (b).

les bandes dues au vibreur $\nu_{C\equiv C}$ libre et associé sont nettement séparées, comme on pouvait s'y attendre.

La mise en évidence aussi nette du couplage des vibreurs $\nu_{C\equiv C}$ et ν_{CH} ou ν_{CD} n'est possible que lorsqu'existe une possibilité de redistribution des électrons de la triple liaison consécutive à la formation d'une association intramoléculaire particulière : Dans le cas du nitrile acétylénique, les deux triples liaisons sont conjuguées, dans les composés siliciés, les orbitales d du silicium interviennent en délocalisant les électrons π de la triple liaison.

4°) - Facteurs électriques.

a) Alcyne du type $X-C\equiv C-Y$ où X est un hétéroatome et $Y = H, CH_3$

 ou C_6H_5 .

Le tableau III rassemble les fréquences de vibration $\nu_{C\equiv C}$ de divers alcyne mono ou disubstitués $X-C\equiv C-Y$ dans lesquels X est en général un atome autre que le carbone.

L'électronégativité χ_X est celle de l'atome en α de la triple liaison exprimée dans l'échelle de GORDY (18) très proche de celle de PAULING (19).

Compte tenu de la faible action d'un solvant non polaire sur la fréquence de la triple liaison, nous avons gardé les valeurs données dans la littérature. Comme elles ont été mesurées soit à l'état gazeux, soit en solution apolaire (CCl_4 , hexane), nujol, nous estimons qu'elles sont valables à 10 cm^{-1} près. Seuls les spectres des composés du bore et de l'aluminium ont été enregistrés dans des solvants polaires.

Sur la figure 2, nous avons représenté les fréquences $\nu_{C\equiv C}$ des alcyne disubstitués $X-C\equiv C-Y$ en fonction des fréquences des alcyne vrais $X-C\equiv C-H$. Il est remarquable de constater que quel que soit le substituant, le passage d'une famille d'alcyne à l'autre est caractérisé par une variation de fréquence pratiquement constante :

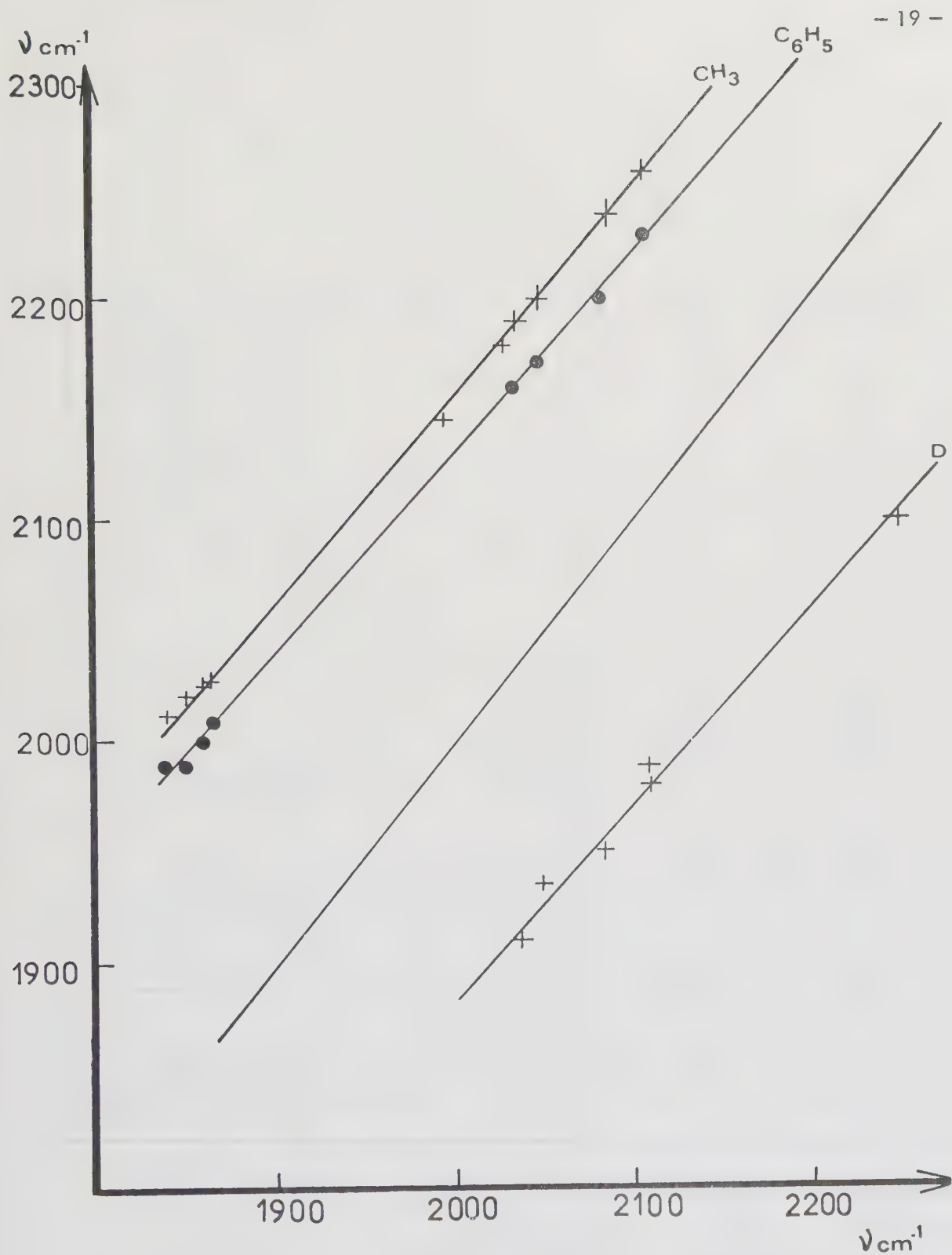


Fig. 2.— Fréquence de la triple liaison de $\text{XC} \equiv \text{CY}$ en fonction de celle de $\text{XC} \equiv \text{CH}$. $\text{Y} = \text{CH}_3$, C_6H_5 et D.

- TABLEAU III -

Fréquence de la triple liaison des composés $X \text{ C} \equiv \text{C Y}$.

$- X \text{ C} \equiv \text{C Y}$	χ_X	$Y = H$	$Y = D$	$Y = CH_3$	$Y = C_6H_5$
$X = Li$	0,95			2053 ^a 2050 ^f	2036 ^a 2030 ^h
Na	0,90	1867 ^a		2032 ^a 2040 ^d	2018 ^a 2005 ^h
K	0,80	1858 ^a		2023 ^a 2027 ^d	2000 ^a 1998 ^h
Rb	0,78	1851 ^a		2020 ^a	1990 ^a
Cs	0,75	1838 ^a		2012 ^a	1990 ^a
$>B$	1,9	2058 ^p		2140 ^q	
$>Al$	1,5	1995 ^r		2145	
$\geq C$	2,55	2110	1988	2233	
$\geq Si$	1,8	2035 ⁱ 2039	1909 ⁱ 1910	2160	2159
$\geq Ge$	1,7	2029 ^g			
$\geq Sn$	1,7	2008 ^g			
$>N$	2,98	2120 ^m		2220 ⁿ	2200 ^o
$>P$	2,1	2040 ^t 2030 ⁱ		2190 ^u	
$>As$	2,0	2030 ^v		2180 ^v	
$>Sb$	1,8	2000 ^w			
$-O$	3,45	2160		$\sim$ 2270 ^l	
$-S$	2,53	2050 ^c	1938 ^c	2200	2170 ^l
$-Se$	2,4	2030 ^l		2180 ^l	
F	3,95	2255 ^b 2245 ^e	2065 ^b 2100 ^e		
Cl	2,97	2110 ^b	1980 ^b	2258	2225
Br	2,75	2085 ^b	1950 ^b	2239 ^k	2200
I	2,45	2075		2210 ^k	

a : Réf. 25

b : Réf. 27

c : Réf. 28

d : Réf. 29

e : Réf. 30

f : Réf. 31

g : Réf. 17

h : Réf. 26

i : Réf. 21

j : Réf. 32

k : Réf. 33

l : Réf. 48

m : Réf. 49

n : Réf. 50

o : Réf. 51

p : Réf. 52 dans pyridine

q : Réf. 53

r : Réf. 54 dans $(C_6H_5)_3PO$

s : Réf. 55

t : Réf. 56

u : Réf. 57

v : Réf. 58

w : Réf. 59.

- de l'alcyne -1 à l'alcyne -1 d	- $126 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$
- de l'alcyne -1 à l'alcyne -2	+ $170 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$
- de l'alcyne -1 à l'arylalcyne	+ $150 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$.

Les coefficients de corrélation et les écarts-type des droites $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})\text{X}} = f \nu_{(\text{C}\equiv\text{C})\text{H}}$ étant respectivement :

0,998 et 10 cm^{-1} ; 0,993 et 20 cm^{-1} et 0,998 et 15 cm^{-1} .

Par conséquent, dans une série d'alcyne $\text{XC}\equiv\text{CY}$ où l'un des substituants Y reste fixe, ses effets mécaniques sur $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ restent pratiquement constants, ce qui justifie l'étude des effets électroniques à l'intérieur de chaque famille de composés que nous allons entreprendre.

Une relation de la forme $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = a \chi_x + b$ entre l'électronégativité et la fréquence de la triple liaison a été établie en calculant (i) la pente et l'ordonnée à l'origine, (ii) les erreurs sur ces valeurs dans la limite de confiance de 95 % par le test de Student, (iii) le coefficient de corrélation et l'écart-type de telles droites (Tableau IV).

La figure 3 illustre la position des points représentatifs des fréquences des alcyne - 1 en fonction de l'électronégativité du substituant X.

L'examen du tableau IV et de la figure 3 appelle les remarques suivantes :

- Contrairement à ce que prétend DALE (7), il existe une corrélation satisfaisante entre $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ et χ_x .

- Cette corrélation est meilleure pour les substituants X monovalents. Pour les éléments di, tri ou tétravalents, il faut tenir compte de l'électronégativité de groupe et pas seulement de celle de l'atome central. Cependant, des écarts à la linéarité persistent et certains peuvent trouver une explication.

L'oxygène a tendance à céder des électrons à la triple liaison, ce qui diminue son électronégativité effective.

— TABLEAU IV —

Valeurs de a , b , Δa , Δb , du coefficient de corrélation et de l'écart-type des droites $\nu_{C\equiv C} = a\chi_x + b$ pour les alcynes $XC\equiv CY$

	a	Δa	b	Δb	coefficient corrélation	Ecart Type
Alcynes - 1 Ensemble des données	115,7	± 15	1788	± 150	0,962	30
Alcynes - 1 X monovalents	125,3	$\pm 7,7$	1752	± 42	0,9978	11
Deutério Alcynes - 1	118	± 14	1630	± 50	0,996	8
Alcynes - 2 Ensemble des données	97,5	± 12	1960	± 120	0,9722	21
Alcynes - 2 X monovalents	106	± 5	1940	± 25	0,9987	6
Arylalcynes	102	± 10	1920	± 25	0,997	9

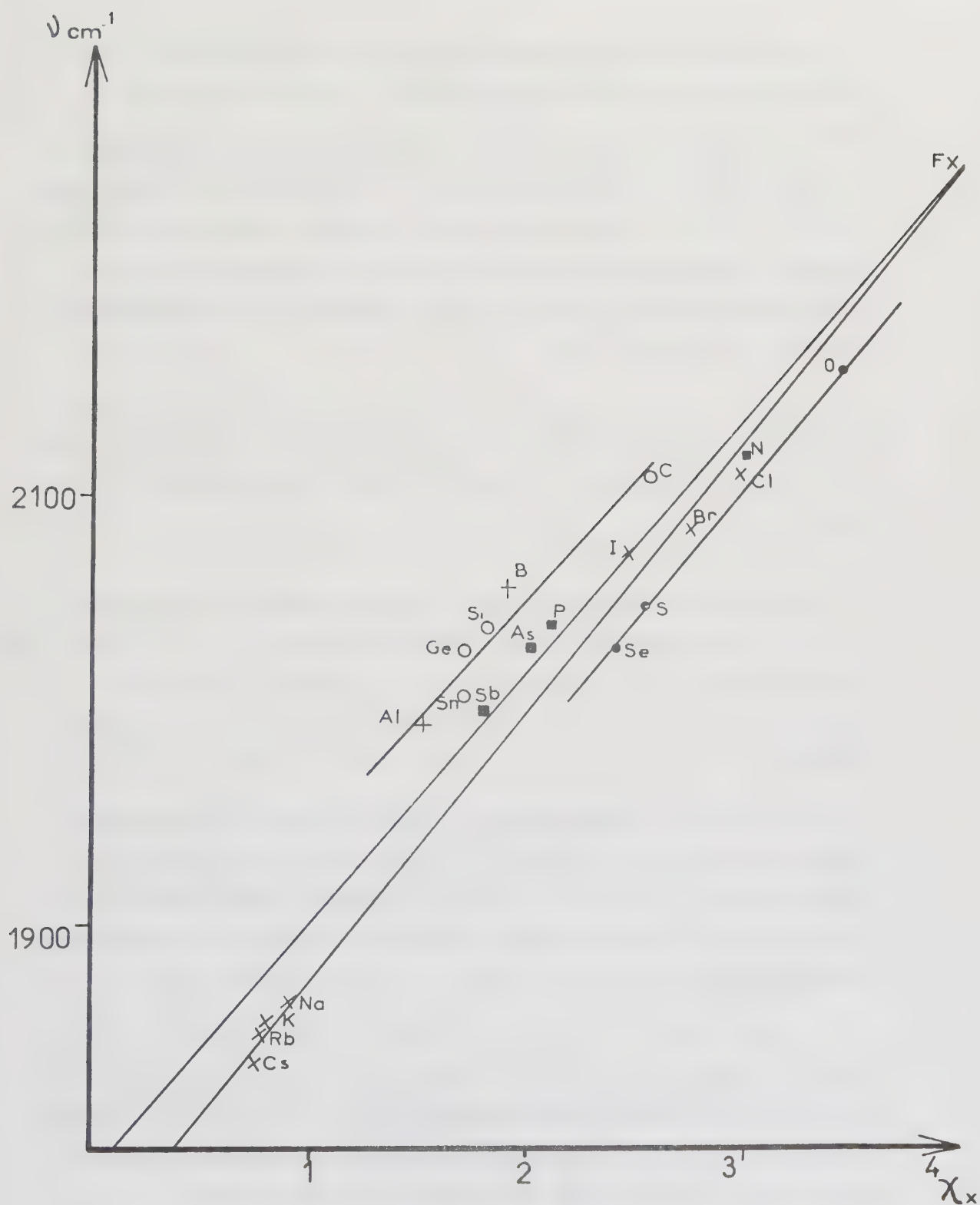


Fig. 3.— Fréquence de la triple liaison de $\text{XC} \equiv \text{CH}$ en fonction de l'électro-négativité de X.

Le silicium, au contraire, accepte des électrons π par un mécanisme $p_{\pi} - d_{\pi}$ et son électronégativité réelle est augmentée.

Pour le carbone, il a été signalé qu'une liaison simple C - C adjacente à une triple liaison avait tendance à prendre un caractère partiel de double liaison (20). Pour que les points représentant les composés carbonés se placent sur la droite, il faudrait que l'électronégativité de C soit égale à 3,10, valeur qui a été effectivement calculée par ZEIL et BUCHERT (21) par l'étude de l'anisotropie magnétique en R.M.N.

En général, pour les composés les plus lourds, l'effet de masse intervient également en diminuant la fréquence $\nu_{C \equiv C}$ (Sn, Cs). Pour l'iode, cette tendance est contrebalancée par le caractère "positif" de cet élément vis à vis du carbone (115).

La corrélation est encore meilleure si l'on ne considère que les éléments d'une même colonne du tableau périodique des éléments (O - S - Se ; N - P - As ; C - Si - Ge).

Remarque

Le choix de l'électronégativité pour traduire l'influence des effets électroniques sur la position de la bande $\nu_{C \equiv C}$ a été guidé par les résultats de GORDY (24) qui a montré que, d'une façon générale, l'électronégativité des éléments d'une liaison et la constante de force de la vibration de valence sont proportionnelles.

Cependant, dans certains cas, comme celui de vibreurs HX, il n'existe de relation entre l'électronégativité de l'atome X et la constante de force de la liaison qu'avec des éléments d'une même période ou d'une même colonne du tableau périodique (22) (23) ce qui expliquerait l'obtention de meilleures corrélations pour les sous-groupes constitués des éléments d'une même colonne.

L'utilisation d'une échelle d'électronégativité a été dictée par des considérations d'ordre pratique. Les valeurs de χ sont connues à 0,05 près pour tous les éléments et ce, par diverses méthodes, ce qui nous a permis d'englober dans une même étude des éléments aussi différents que les alcalins et les halogènes.

Nous pensons qu'une partie de la méfiance de BELLAMY (6) envers l'électronégativité est rattachée aux valeurs des fréquences qu'il observe pour les dérivés lithiés :



Or, ces valeurs sont en complet désaccord avec celles de VON NAST (25)



Nous avons préféré les valeurs de VON NAST car, d'une part elles diffèrent relativement peu de celles observées avec Na et K et d'autre part elles ont été confirmées par divers auteurs (31 - 26)

Pour $\text{CH}_3 \text{ C} \equiv \text{C Li}$ WEST donne 2050 cm^{-1}
et pour $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ C} \equiv \text{C Li}$ SHIGORIN indique 2030 cm^{-1} .

b) Alcynes du type $\text{RC} \equiv \text{CY}$ où R est un groupement carboné
et Y = H, D, CH_3 ou C_6H_5 .

Bien que l'action de l'élément en α de la triple liaison soit prépondérante :

Alcynes $\text{XC} \equiv \text{CH}$ X	$\nu_{\text{C} \equiv \text{C}}$ en cm^{-1}
CH_3	2130
F	2255
F CH_2	2148
$\text{F}_3 \text{C}$	2165
$\text{C}_2\text{H}_5 \text{O}$	2160
$\text{C}_2\text{H}_5 \text{OCH}_2$	2122

il nous a paru intéressant d'analyser avec plus de détails l'effet d'un radical organique sur la position de la bande $\nu_{C\equiv C}$.

La plupart des valeurs de $\nu_{C\equiv C}$ des alcynes -1 sont comprises entre 2120 et 2140 cm^{-1} . Dans ce domaine relativement étroit, grâce à un pointage précis des fréquences ($\pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$), les différences observées peuvent s'interpréter en fonction des effets électroniques.

Ainsi, l'augmentation de la fréquence en présence de substituants tels que FCH_2 et F_3C est due aux effets polaires de ces groupements. En revanche, une conjugaison abaisse la position de la bande $\nu_{C\equiv C}$: nitrile, phénylacétylène, vinylacétylène.

Pour le propynal et le butyne - 3 one -2, l'action du groupement carbonyle est semblable, mais supérieure à celle d'une double liaison (34).

Les spectres infrarouges des cétones α acétyléniques présentent en général deux bandes dans la zone des 2200 cm^{-1} dont l'une est attribuée à une résonance de Fermi (3).

La faible différence de fréquence de $\nu_{C\equiv C}$ entre les acides α ou β acétyléniques est probablement due à la forte tendance à l'autoassociation, par l'intermédiaire des groupements carboxyliques, de ces composés qui restent sous forme associée, même en solution très diluée.

Le tableau V montre qu'il n'existe pas de relation générale entre la fréquence et le facteur de Taft du substituant ou son électronégativité de groupe.

Ceci n'est pas surprenant et BELLAMY (22) a bien montré que les facteurs de Taft ne conduisent à des corrélations satisfaisantes avec les fréquences que lorsque les substituants sont séparés des atomes du vibreur par un groupement CH_2 . Conclusion que l'on pouvait également formuler en se souvenant de la définition des facteurs de Taft en série aliphatique.

- TABLEAU V -

Fréquence de la triple liaison des composés $RC \equiv CY$.

R \ Y	H	D	CH ₃	C ₆ H ₅	σ^* ^g	χ_K ^k	χ ^h	χ ⁱ
(CH ₃) ₃ Si	2036	1910	2190 ^d 2160 ^a		(-0,26)2,8			
(C ₂ H ₅) ₃ Ge	2027		2168					
C N	2073	1966	2151 ^e		(1,3)2,8		3,84	3,17
CH ₃ CO	2100 ^a		2222 ^l 2283	2212 ^l 2242	1,65		2,69	
H CO	2100 ^a 2106 ^p	1977	2230-2240				3,14	
(CH ₃) ₃ C	2110	1990						
C ₆ H ₅	2112	1990	2212		0,60		2,49	3,13
CH ₂ =CH	2115 ^j				0,65		2,41	
C ₅ H ₁₁	2120							
C ₂ H ₅	2120	1988	2233 ^f	2212 ^f	-0,11	2,34	2,63	
C ₄ H ₉ -CO-(CH ₂) ₂	2120 ^m							
CH ₃ OCH ₂	2121				0,52			
C ₂ H ₅ O CH ₂	2122							
(CH ₃) ₂ Cl C	2124							
I CH ₂	2130				0,85	2,39		
Br CH ₂	2133	2006			1,00	2,44		
OD CH ₂	2132 ^b	1987						
OH CH ₂	2138 ^b				0,555			
CO ₂ H	2135	1987 ⁿ	2255	2235			3,52	2,84
CO ₂ H - CH ₂	2138							
Cl CH ₂	2137	1993 ^c			1,05	2,48		
F CH ₂	2148				1,10	2,64		
F ₃ C	2165 ^o				(2,58)	3,20		

a : Réf. 36
b : Réf. 37
c : Réf. 38
d : Réf. 31

e : Réf. 39
f : Réf. 5
g : Réf. 40
h : Réf. 42

i : Réf. 41
j : Réf. 43
k : Réf. 35
l : Réf. 3

m : Réf. 44
n : Réf. 45
o : Réf. 46
p : Réf. 47

Pas de référence : valeur du laboratoire.

Quant aux électronégativités de groupe qui ont été déterminées par plusieurs méthodes, leurs valeurs ne concordent généralement pas entre elles. Il ne nous a pas paru utile d'établir une nouvelle échelle (ce qui était possible admettant que la relation $\nu_{C\equiv C} = a\chi + b$ était vérifiée) car les effets électriques ne sont pas les seuls à intervenir.

Par exemple, l'électronégativité du groupe $(CH_3)_3Si$ serait la somme d'au moins trois contributions : l'électronégativité de groupe réelle, le couplage Si-C et C $\equiv$ C et l'interaction particulière de type $p\pi - d\pi$.

Ceci montre les limites du concept d'électronégativité ; utile pour les éléments, il reste discutable pour les groupements d'atomes lorsque les valeurs sont déterminées expérimentalement selon une méthode particulière.

Toutefois, pour la série limitée des halogénures de propargyle, où tous les effets sont du même type, le nombre d'ondes, le facteur σ^* de Taft et l'électronégativité de groupe χ_K calculée par la méthode de KAGARISE (35) évoluent dans le même sens. Les coefficients de corrélation sont respectivement de 0,84 et 0,998 pour les relations fréquences - σ^* et fréquences - χ_K .

Cette dernière relation donne de meilleurs résultats car l'électronégativité de KAGARISE tient compte de l'hybridation du carbone, englobant de façon implicite l'effet mésomère, tandis que σ^* reflète principalement l'effet inductif du substituant.

III - ETUDE DE L'INTENSITE INTEGREE DE LA BANDE $\nu_{C\equiv C}$.

1°) - Généralités.

Alors que les données relatives à la fréquence du vibreur $\nu_{C\equiv C}$ sont nombreuses dans la littérature, rares sont celles qui concernent son intensité intégrée. De plus, la gamme des substituants est restreinte car les déterminations précises deviennent plus délicates, et pour des raisons de symétrie, les bandes sont parfois très peu intenses.

Parmi les travaux reliant l'intensité intégrée A aux polarités des substituants, citons ceux de BAYER (60) et de MATHIS (1).

BAYER a déterminé les intensités des alcynes - 1 et des phénylacétylènes substitués. Pour les dérivés aliphatiques, il obtient une relation linéaire décroissante entre A et le facteur σ^* de Taft.

MATHIS observe, pour sa part, que si le dérivé $(C_2H_5)_3 Ge C \equiv CH$ se place de façon satisfaisante sur la droite de Bayer, il n'en est pas de même pour les dérivés disubstitués $R_3 Ge C \equiv CR'$ dont les points représentatifs se situent sur une droite de pente plus élevée.

Cet auteur signale que l'intensité intégrée du dérivé $R_3 Ge CH_2 C \equiv CH$ est très supérieure à celle du composé où le substituant $R_3 Ge$ est en α de la triple liaison.

2°) - Résultats.

Afin de comparer nos résultats à ceux de BAYER, nous nous sommes servis de la méthode d'intégration de RAMSAY qu'il a lui-même utilisée.

$$A = 2,303 K (\epsilon)_{v_{max}} \Delta v \frac{1}{2}$$

K est un coefficient donné par les tables de RAMSAY (61) et qui tient compte de la correction relative à la "bande passante".

$\Delta v \frac{1}{2}$ est la largeur de bande à $1/2$ hauteur.

Le tableau VI rassemble les résultats obtenus en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone.

La corrélation entre l'intensité intégrée et le coefficient de Taft σ^* est relativement satisfaisante pour les six premiers composés

$$A = -208 (\pm 60) \sigma^* + 491 (\pm 90)$$

coefficient de corrélation 0,952 ; écart-type 42.

– TABLEAU VI –

Intensité intégrée des alcynes - 1.

	Alcyne $\text{RC} \equiv \text{CH}$ R	A $\text{l M}^{-1} \text{cm}^{-2}$	σ^*_{R}	$\chi_{\text{calculé}}$
1	C_3H_7	514	-0,115	2,95
2	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	562	-0,300	2,84
3	ClCH_2	299	1,05	3,07
4	BrCH_2	260	1,00	3,04
5	CH_3OCH_2	324	0,52	2,95
6	C_6H_5	414	0,60	2,87
7	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	2800	-0,73	2,27
8	NC	555	+1,3 (2,8)	2,56

Elle montre que la variation du moment dipolaire durant la transition dépend en premier lieu de l'effet inductif du substituant. Ce résultat est confirmé par les écarts observés lorsqu'une redistribution des électrons π est possible ; points 7 et 8 de la figure 4.

Dans le but de déterminer les différences de relation entre fréquence et électronégativité d'une part et intensité intégrée et électronégativité d'autre part, nous avons porté dans le tableau VI les valeurs de l'électronégativité de groupe des substituants obtenues en supposant que la relation linéaire $\nu_{C \equiv C} = 125,3 \chi + 1752$ du tableau IV était strictement vérifiée.

La corrélation établie : $A = -1064 (\pm 800) \chi_{cal} + 3450 (\pm 5000)$

coefficient de corrélation 0,87 ; écart-type 85

montre que sa validité est peu satisfaisante.

Dans une série d'alcyne limitée, le paramètre σ^* traduit mieux les effets électriques sur l'intensité que sur la fréquence.

On note cependant des exceptions. Comme l'a montré MATHIS (1), l'action du groupement R_3Si sur l'intensité de la bande $\nu_{C \equiv C}$ est plus importante pour le substituant fixé en β qu'en position α par rapport à la triple liaison. L'effet d'un champ direct à travers l'espace en serait probablement la cause.

D'une façon générale, il n'est pas surprenant que les facteurs électroniques du type Taft ne conduisent pas à des relations linéaires satisfaisantes dans l'étude de la vibration $\nu_{C \equiv C}$; en effet les facteurs σ^* traduisent avant tout l'interaction des effets polaires sans tenir compte des effets mésomères qui dans notre cas ne doivent pas être négligeables.

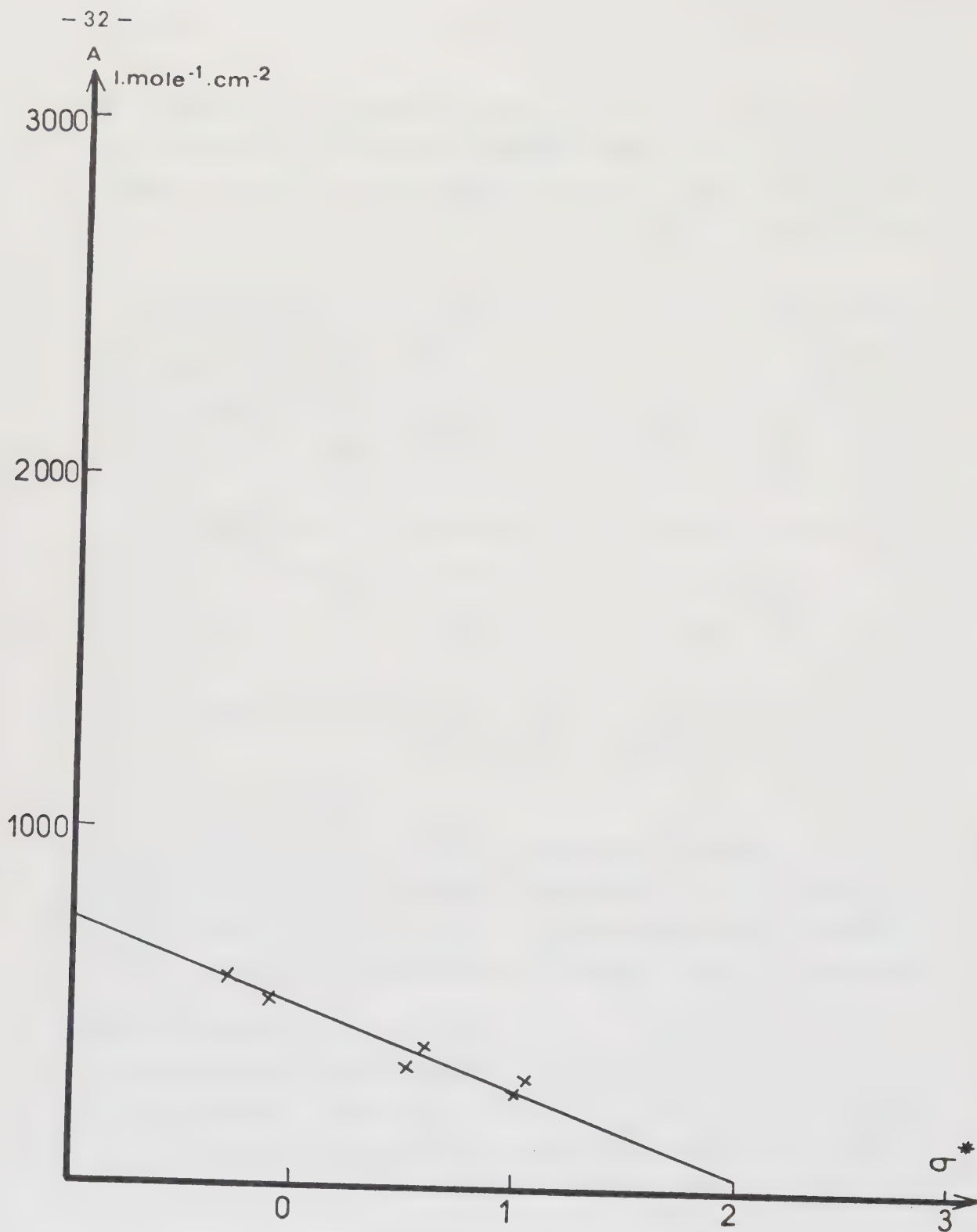


Fig. 4 .- Intensité intégrée de la triple liaison $\text{XC} \equiv \text{CH}$ en fonction du facteur σ^* de Taft de X.

IV - CONCLUSION.

L'étude des facteurs qui déterminent les caractéristiques spectroscopiques du vibreur $\nu_{C \equiv C}$ des alcynes en absorption infrarouge est loin d'être simple à cause de la contribution d'effets divers non indépendants.

La position d'une bande $\nu_{C \equiv C}$ dépend à la fois des effets de masse, du couplage des vibrations et des effets électriques des substituants. Ces derniers sont mieux représentés par les valeurs des électronégativités que par les facteurs empiriques du type Taft. Parfois, une résonance de Fermi ou des phénomènes intra ou inter moléculaires viennent compliquer le problème.

Nous avons également montré qu'en plus de la méthode classique de substitution isotopique d'un atome d'hydrogène par un atome de deutérium pour mettre en évidence un couplage de vibration, la formation d'un lien d'hydrogène entre les alcynes - 1 et une base forte peut également être appliquée. Il est bien connu qu'un vibreur donneur de proton engagé dans une liaison d'hydrogène se dédouble en vibreur "libre" et "associé". Il semble par contre très original de remarquer que le vibreur adjacent couplé se dédouble également si l'énergie du complexe est suffisamment forte.

L'étude plus difficile et plus limitée de l'influence d'un substituant sur l'intensité de la vibration $\nu_{C \equiv C}$ nous a montré que les corrélations obtenues avec le facteur de Taft sont satisfaisantes lorsque l'action du substituant par effet inductif est prédominante.

■■■■■

CHAPITRE II

ETUDE DE LA BASICITE DE LA TRIPLE LIAISON.

Le nombre des facteurs agissant sur la fréquence et sur l'intensité de la triple liaison ne permet pas de faire la part des effets électroniques ; cette constatation nous a conduit à examiner la basicité de la liaison $C \equiv C$, c'est-à-dire son caractère accepteur d'ion ou d'atome chargé positivement, à l'aide de la chromatographie gaz-liquide pour l'ion Ag^+ et de la spectroscopie infrarouge pour le proton du phénol.

En effet, cette basicité doit être directement liée aux propriétés électroniques de la triple liaison.

I - ETUDE DES ASSOCIATIONS MOLECULAIRES ALCYNES - Ag^+ PAR CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE.

1°) - Généralités.

Dès 1938, WINSTEIN et LUCAS (62) ont montré que les complexes formés entre l'ion Ag^+ et certains composés organiques aromatiques ou insaturés étaient dûs à des interactions moléculaires de faible énergie.

Pour établir une échelle de basicité du groupement $C \equiv C$ il nous a semblé intéressant de déterminer les constantes de formation des complexes qu'il donne avec l'ion Ag^+ (63). La méthode chromatographique nous a paru adaptée à cette fin.

En effet, par spectroscopie infrarouge, ce travail paraît difficile, sinon impossible car dans de nombreux cas l'intensité des bandes d'absorption $\nu_{C\equiv C}$ est relativement faible ou même nulle, en vertu des règles de sélection des molécules symétriques.

Dans la zone d'absorption du vibreur $\nu_{C\equiv C}$, un alcyne - 2 saturé en nitrate d'argent présente une très faible bande dont le maximum est situé à 2224 cm^{-1} , flanquée du côté des bas nombres d'onde d'un épaulement correspondant au vibreur $\nu_{C\equiv C}$ du complexe alcyne - 2 - Ag^+ . La décomposition graphique du spectre permet d'évaluer l'abaissement de fréquence dû à la complexation qui est de l'ordre de 20 cm^{-1} , supposant l'existence d'une faible interaction.

Les alcynes disubstitués plus symétriques (octyne - 3, octyne - 4) n'ont pas de bande d'absorption dans cette zone pour les raisons précisées ci-dessus. Il n'est donc pas possible d'envisager une étude d'ensemble par cette technique.

WINSTEIN et LUCAS, en mesurant le coefficient de partage des alcènes et des alcynes entre une solution aqueuse de nitrate d'argent et le tétrachlorure de carbone, ont obtenu pour la première fois l'ordre de grandeur des constantes d'équilibre de formation de ces complexes π en phase aqueuse.

Après l'important travail de PURNELL (64) sur la détermination des constantes d'équilibre par chromatographie gaz-liquide, divers auteurs ont étudié les complexes oléfines Ag^+ . Signalons plus spécialement les travaux de GILAV (65) suivis de ceux de MUHS et WEISS (66) et de FALCONER et CVETANOVIC (67). Les alcynes ont été relativement peu étudiés.

Nous nous proposons de déterminer la stabilité des complexes π des alcynes avec l'ion Ag^+ dissous dans l'éthane diol 1,2 (éthylène glycol). Ce solvant a été retenu car il est parmi les rares qui dissolvent au moins une mole de nitrate d'argent par litre. D'autre part, il n'interagit que faiblement avec l'alcyne : en effet, à l'état pur, son spectre n'est pas modifié au voisinage des bandes d'absorption du groupement OH en présence de faibles quantités d'alcynes disubstitués, car il est lui-même totalement autoassocié comme le sont tous les glycols.

L'étude de l'autoassociation des alcools acétyléniques nous montrera d'autre part, que la triple liaison est une base beaucoup moins forte que l'oxygène d'un groupement OH.

2°) - Exposé des méthodes.

Dans l'hypothèse de la formation d'un complexe 1-1



la constante d'équilibre thermodynamique K_a est définie par la loi d'action de masses :

$$K_a = \frac{[\text{C}]}{[\text{A}][\text{B}]} \cdot \frac{\gamma_c}{\gamma_A \cdot \gamma_B} = K_c \frac{\gamma_c}{\gamma_A \cdot \gamma_B}$$

Dans la pratique, nous disposons de deux méthodes

a) La première décrite par GIL-AV(65) consiste à déterminer les coefficients de partage k et k_o de l'alcyne entre la phase vapeur et la phase stationnaire constituée d'éthane-diol 1,2 contenant respectivement du nitrate d'argent à une concentration C_A (k) et du nitrate de sodium à la même concentration (k_o).

La constante d'équilibre se calcule grâce à la relation

$$K_C = \frac{k - k_o}{k_o \cdot C_A}$$

Si, en première approximation, nous supposons que le rapport des activités $r = \frac{\gamma_c}{\gamma_A}$ reste constant à force ionique donnée pour la série des alcynes étudiés, il est possible de définir une constante apparente

$$K'_a = \frac{K_c}{\gamma_B}$$

proportionnelle à la constante thermodynamique réelle, car la valeur du coefficient d'activité γ_B de l'alcyne peut être obtenue par la chromatographie gazeuse-liquide.

b) La seconde, due à PURNELL et décrite par MUHS et WEISS, nécessite, d'une part la mesure du coefficient de partage k_o des alcynes entre la phase vapeur et le solvant pur, et d'autre part entre l'alcyne gazeux et les solutions de $\text{NO}_3 \text{ Ag}$ dans le solvant (k).

Pour les complexes 1-1 et en ne tenant pas compte des coefficients d'activité, nous pouvons écrire

$$k = k_o (1 + K_C C_A) \quad (1)$$

Les courbes représentatives de cette équation sont pratiquement des droites dans le domaine de concentration utilisé (0 à 0,8 mole l^{-1}) : Figure 5.

Pour une concentration en nitrate d'argent voisine de 2 moles l^{-1} , la valeur de k est inférieure à celle donnée par l'équation (1). Deux causes peuvent expliquer cette faible déviation : la formation de complexes 1-2 et l'effet de sel.

Supposant la formation simultanée de complexes 1-1 et 1-2 dans l'étude des associations alcynes- Ag^+ en milieu aqueux, LUCAS (68) obtient pour l'hexyne-3 les valeurs respectives suivantes pour ces deux types d'association :

$$K_{11} = 17,3 \text{ mole l}^{-1} \text{ et } K_{12} = 0,2 \text{ mole l}^{-1}$$

et pense en outre que la valeur de K_{12} est surestimée. Le rapport de ces constantes étant de l'ordre de $\frac{1}{100}$ il est raisonnable de considérer la valeur de K_{12} (si elle existe) comme négligeable.

Nous pensons que c'est l'effet de sel qui, en diminuant la solubilité de l'alcyne dans le solvant (Salting out effect) provoque la déviation observée à partir de 1,5 à 2 mole l^{-1} .

Cet effet est caractérisé par la relation :

$$\text{Log } \gamma = k_s C_s$$

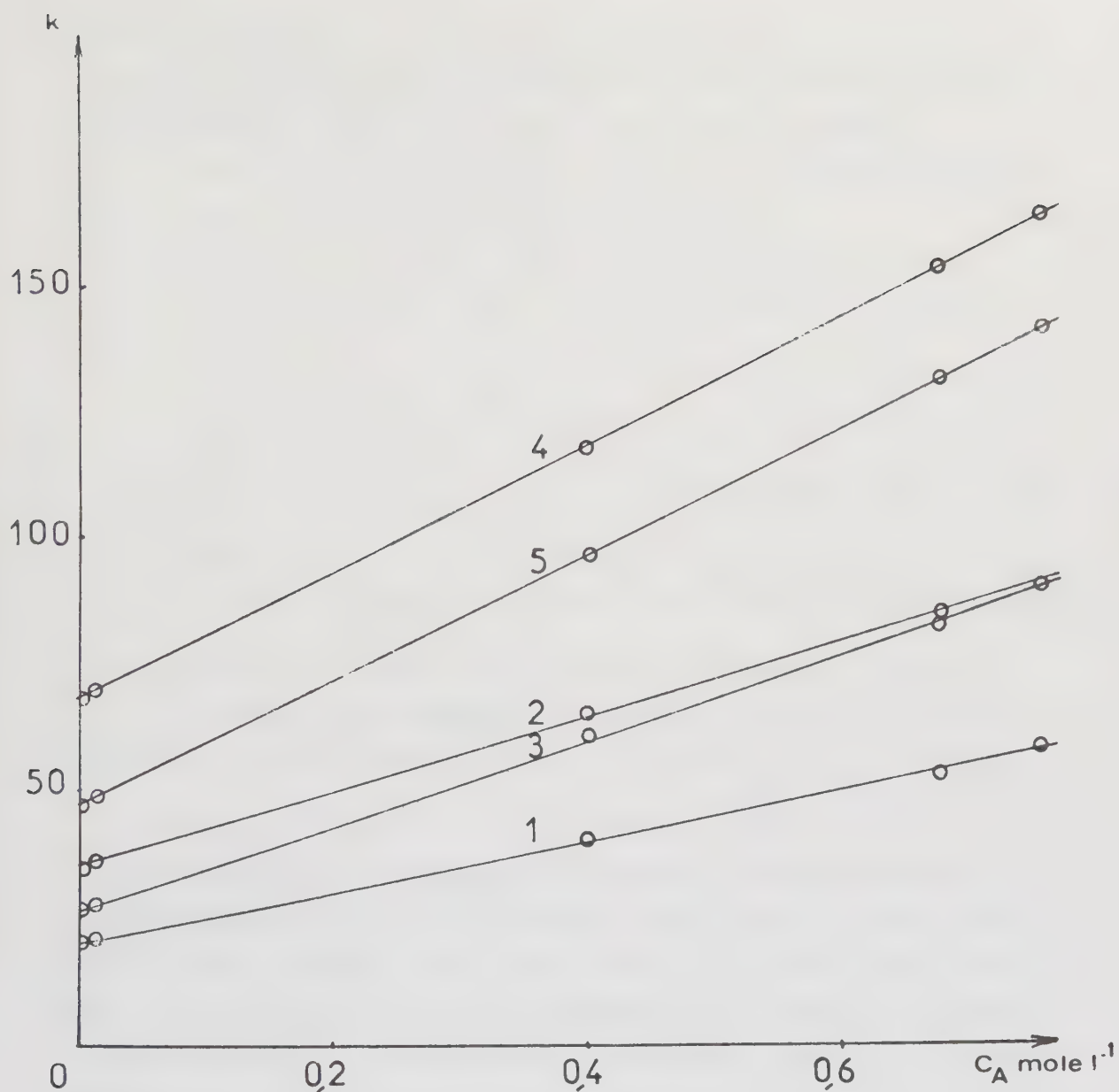


Fig. 5.- Coefficient de partage k en fonction de la concentration C_A en AgNO_3 en mole l^{-1} .

1 : pentyne-2

2 : hexyne-2

3 : hexyne-3

4 : heptyne-2

5 : heptyne-3

où γ est le coefficient d'activité du soluté dans la solution saline de concentration C_s , sa solution dans le solvant pur étant prise comme état standard.

k_s est la constante de SETSCHENOV que LONG et MAC DEVIT (69) calculent à l'aide de la relation

$$k_s = \frac{V_2^o (V_s - \bar{V}_s^o)}{2,3 RT \beta_o}$$

V_2^o volume molaire du soluté

$V_s - \bar{V}_s^o$ électrostriction du solvant par le sel

β_o compressibilité du solvant.

3°) - Mode opératoire.

Les colonnes chromatographiques de 2 m de longueur et 0,31 cm ($\frac{1}{8}$ pouce) de diamètre sont en acier inoxydable. Elles renferment du chromosorb P (Mesh 60-80) traité au diméthylchlorosilane et imprégné à 40 % (60 % support + 40 % phase stationnaire).

Pour préparer la phase stationnaire, on dissout une quantité connue de $Ag NO_3$ dans un volume de 50 ml environ d'éthane diol 1,2 mesuré par pesée. 30 ml de cette solution servent à déterminer sa masse volumique, par picnométrie, à chacune des températures utilisées, en commençant par la plus basse. L'autre partie est additionnée d'une quantité calculée de support, le mélange est agité pendant 12 heures environ. Le support imprégné ainsi obtenu sert au remplissage de deux colonnes, la quantité restante permet éventuellement d'en garnir une troisième si les résultats des deux premières diffèrent de plus de 2 %.

Après leur tassement, les colonnes sont placées dans un bain liquide thermostaté à $\pm 0,1^\circ$. L'appareil est un chromatographe Girdel F S 75 à ionisation de flamme.

Les paramètres suivants sont déterminés pour chaque colonne et à chaque température éventuellement :

- masse de phase stationnaire dans la colonne
- masse volumique de cette phase stationnaire
- concentration en nitrate d'argent
- débit du gaz vecteur (hélium ou azote) à l'aide d'un débitmètre à film de savon
- température du débitmètre
- pression d'entrée du gaz vecteur
- pression de sortie (atmosphérique)
- volume mort de l'appareil par la méthode de PETERSON et HIRSH (70) :
soient t_1 , t_2 et t_3 les temps de rétention pris à partir d'une origine arbitraire de l'hexane, de l'heptane et de l'octane, la correction à apporter à cette origine arbitraire est

$$t_o = \frac{t_2^2 - t_1 t_3}{t_1 + t_3 - 2 t_2} .$$

Il faut également déterminer p_i^o , tension de vapeur saturante de l'alcyne à la température de la colonne. Lorsque nous disposions d'une quantité d'alcyne suffisante, nous avons repéré la température d'ébullition sous diverses pressions ; ceci nous a permis de calculer les coefficients de l'équation d'Antoine $\log_{10} p_i^o = A - \frac{B}{t + C}$ et de là, la valeur de p_i^o à chaque température. Dans le cas contraire, nous avons utilisé les tables de Cox.

Les concentrations en nitrate d'argent lors de l'étude par la méthode de Purnell étaient les suivantes :

0,02 ; 0,4 ; 0,68 et 0,76 Mole l^{-1} à 25°C.

Les deux colonnes utilisées pour la méthode de Gil-Av avaient des concentrations de 0,76 mole l^{-1} en $Ag NO_3$ et en $Na NO_3$.

4°) - Résultats.

Les valeurs des constantes d'équilibre de formation des complexes π sont rassemblées dans les tableaux VII à XII. Dans le domaine de température utilisé (0 à 40°C) nous avons calculé les variations d'enthalpie et d'entropie relatives à K'_a , ΔC_p étant supposé constant, selon l'hypothèse de ROSSOTTI (71).

Pour les cinq premiers alcynes, nous avons également effectué des mesures aux températures intermédiaires 10, 15, 20, 30 et 35°C.

Les valeurs de K_C sont obtenues avec une précision de l'ordre de 10 %, un faible écart sur k_0 entraînant une erreur plus importante sur K_C .

Remarquons que les résultats obtenus par les deux méthodes utilisées conduisent à des valeurs de K_C notablement différentes.

Cependant, si nous adoptons l'hypothèse de Gil-Av pour la méthode par extrapolation de Purnell, c'est-à-dire si nous considérons qu'à force ionique constante nulle le rapport $r = \frac{\gamma_C}{\gamma_A}$ reste constant, la détermination de γ_B pour l'éthane diol 1,2 pur donne :

$$K'_a = \frac{K_C}{\gamma_B} r.$$

Les erreurs sur K'_a se réduisent (2 à 5 %) car on élimine le facteur k_0 du dénominateur. En effet

$$K'_a = \frac{k - k_0}{k_0} \cdot \frac{1}{C_A} \cdot \frac{\gamma_C}{\gamma_A \gamma_B} \quad \text{s'écrit}$$

$$K'_a = \frac{(k - k_0) p_i^0}{C_A \cdot Nf \cdot R \cdot T} \cdot \frac{\gamma_C}{\gamma_A} \quad \text{car } \gamma_B = \frac{Nf \cdot R \cdot T}{k_0 \cdot p_i^0}$$

Nf est le nombre de moles de phase stationnaire par unité de volume.

La comparaison des valeurs de K'_a obtenues par les deux méthodes (Tableaux VII à XIII) montre que

$$K'_a \text{ (Gil-Av)} = 1,1 K'_a \text{ (Purnell)}$$

– TABLEAU VII –

Coefficients de partage, coefficients d'activité et constantes d'équilibre
obtenues par la méthode de Purnell à 0° C.

Alcyne	k_0	k $C=0,2$	k $C=0,407$	k $C=0,69$	k $C=0,77$	K_c	γ	$K'_a \cdot 10^{-4}$
Pentyne -2	54,9	55,4	129	185	202	$3,5 \pm 0,5$	65,2	537
Hexyne -2	105	116	228	328	355	$3 \pm 0,4$	128	234
Hexyne -3	79	83	217	339	368	$4,8 \pm 0,4$	145	331
Heptyne -2	224	257	481	682	722	$2,9 \pm 0,3$	197	147
Heptyne -3	153	165	391	589	625	$4,0 \pm 0,3$	252	159
Octyne -2	480	587	1002	1370	1470	$2,7 \pm 0,3$	290	93
Octyne -3	318	379	–	–	1302	$3,9 \pm 0,3$	382	102
Octyne -4	331	373	740	1040	1080	$3,2 \pm 0,3$	380	84

C en mole l^{-1} , K_c et K'_a en $l \cdot \text{mole}^{-1}$.

— TABLEAU VIII —

Coefficients de partage, coefficients d'activité et constantes d'équilibre
obtenues par la méthode de Purnell à 25 ° C .

Alcyne	k_0	k $C=0,2$	k $C=0,40$	k $C=0,68$	k $C=0,76$	K_c	γ	$K'_a \cdot 10^{-4}$
Pentyne -2	21,6	20,9	41	54,2	60	$2,5 \pm 0,6$	59,4	420
Hexyne -2	36	35,6	67	86	92	$2,1 \pm 0,5$	109	194
Hexyne -3	28	27,5	62	84	93	$3,1 \pm 0,5$	124	250
Heptyne -2	67	66,4	119	154	167	$2,0 \pm 0,5$	174	115
Heptyne -3	46,6	47,4	97	133	143	$2,8 \pm 0,5$	208	135
Octyne -2	123	124	206,4	265	296	$1,9 \pm 0,4$	265	72
Octyne -3	85	85,4	—	—	253	$2,6 \pm 0,4$	338	78
Octyne -4	80	79,2	145,3	204	214	$2,3 \pm 0,4$	339	68

C en mole l^{-1} , K_c et K'_a en $l \text{ mole}^{-1}$.

– TABLEAU IX –

Coefficients de partage, coefficients d'activité et constantes d'équilibre
obtenues par la méthode de Purnell à 40 ° C.

Alcyne	k_0	k $C = 0,4$	k $C = 0,675$	k $C = 0,75$	K_c	γ	$K'_a \cdot 10^{-4}$
Pentyne - 2	13,8	22,3	29,4	32,1	$1,8 \pm 0,3$	54,3	331
Hexyne - 2	21,7	33,4	43,8	46,9	$1,6 \pm 0,3$	97,5	164
Hexyne - 3	17,2	30,7	43,3	45,5	$2,2 \pm 0,3$	110,7	199
Heptyne - 2	37,7	56,8	75,0	77,1	$1,4 \pm 0,3$	148	95
Heptyne - 3	26,7	45,7	61,5	66,5	$2,0 \pm 0,3$	183	109
Octyne - 2	63,7	94,6	120,1	124	$1,3 \pm 0,3$	241	54
Octyne - 3	44,7	–	–	109	$1,9 \pm 0,3$	309	61
Octyne - 4	42,6	68,5	90	95	$1,6 \pm 0,3$	309	53

C en mole l^{-1} , K_c et K'_a en $l \text{ mole}^{-1}$.

– TABLEAU X –

Coefficients de partage, coefficients d'activité et constantes d'équilibre
obtenus par la méthode de Gil-Av à 0°C.

Alcyne	k	k_0	γ	K_c	$K'_a \cdot 10^4$
Pentyne - 2	201	48,7	74,6	4,1	550
Hexyne - 2	356	92,4	147,2	3,7	250
Hexyne - 3	369	67,8	172,2	5,8	337
Heptyne - 2	722	182,5	244,9	3,8 ₅	157
Heptyne - 3	625	125,5	311	5,2	167
Octyne - 2	1470	384,3	366,7	3,6	98
Octyne - 3	1302	261	471,8	5,2	110
Octyne - 4	1080	248,7	466	4,3 ₅	94

K_c et K'_a en l. mole⁻¹.

– TABLEAU XI –

Coefficients de partage, coefficients d'activité et constantes d'équilibre obtenus par la méthode de Gil-Av à 25 °C .

Alcyne	k	k ₀	γ	K _c	K _a ['] - 10 ⁴
Pentyne - 2	60,1	17,5	74,4	3,20	430
Hexyne - 2	92,9	28,5	139,7	3,90	207
Hexyne - 3	93,1	22,4	158,7	4,15	261
Heptyne - 2	167,4	52,2	226	2,90	128
Heptyne - 3	143,6	38,2	257	3,70	140
Octyne - 2	296,4	93	355	2,90	78
Octyne - 3	253,3	64	454	3,80	84
Octyne - 4	214,3	62,3	439	3,20	73

K_c et K_a['] en l. mole⁻¹ .

– TABLEAU XII –

Coefficients de partage, coefficients d'activité et constantes d'équilibre obtenus par la méthode de Gil-Av à 40 ° C.

Alcyne	k	k ₀	γ	K _c	K' _a · 10 ⁴
Pentyne - 2	32,1	12,4	61,3	2,10	342
Hexyne - 2	46,9	18,2	118	2,10	178
Hexyne - 3	45,5	14,1	136,6	2,95	216
Heptyne - 2	77,1	30,2	187	2,06	110
Heptyne - 3	66,5	21,5	229,6	2,80	122
Octyne - 2	124	49,6	314,4	2,00	63
Octyne - 3	108,5	35,8	392,3	2,45	69
Octyne - 4	94,8	33,5	398,3	2,45	62

K_c et K'_a en l. mole⁻¹ .

- TABLEAU XIII -

Variation d'enthalpie et d'entropie des associations alcynes - Ag^+ .

Alcynes	- ΔH K cal mole ⁻¹ (*)		- ΔS cal. d°-1 (**)	
	par méthode		par méthode	
	Extrapolation	Gil - Av	Extrapolation	Gil - Av
Pentyne - 2	1,9	2	12,5	13
Hexyne - 2	1,8	1,8	13,5	14
Hexyne - 3	2,0	2,1	14	14
Heptyne - 2	1,9	1,8	15	15
Heptyne - 3	1,8	1,7	14,5	14,5
Octyne - 2	2,0	1,9	16	16
Octyne - 3	1,8	1,8	15,5	15,5
Octyne - 4	1,8	1,8	16	16

* $\pm 10 \%$

** ± 1 cal. d°-1.

ce qui semble conforme au fait que le rapport $r = \frac{Y_C}{Y_A}$ croît avec la force ionique. Certains auteurs (72) considèrent que par extrapolation à concentration nulle r atteint la valeur unitaire. En d'autres termes, à dilution infinie, K_a' atteint la valeur de la constante thermodynamique réelle.

Après une série de mesures, nous remarquons que la concentration en $\text{NO}_3 \text{ Ag}$ diminue de quelques %, ce qui donne des valeurs de constantes K_C légèrement plus faibles, sans cependant altérer d'autant les variations des fonctions thermodynamiques.

5°) - Discussion.

a) Ces résultats montrent l'intérêt de la chromatographie gaz-liquide et sa supériorité sur la spectroscopie infrarouge ou ultraviolette pour l'étude des associations des composés acétyléniques disubstitués avec l'ion Ag^+ . En spectroscopie U.V. les alcynes absorbent faiblement vers 190 nm zone dans laquelle les études quantitatives sont difficiles avec les appareils commerciaux courants et d'autre part aucune bande du complexe n'apparaît dans le visible ou le proche U.V.

Cependant, il importe de savoir si la méthode chromatographique permet de ne mesurer que l'interaction spécifique Alcynes - Ag^+ .

A priori, le coefficient de partage k_0 des alcynes dans l'éthane diol 1,2 pur dépend de trois facteurs agissant simultanément : l'interaction soluté-solvant, l'adsorption à l'interface gaz-liquide et l'interaction soluté-support solide. Au taux d'imprégnation d'éthane diol 1,2 utilisé, ce dernier facteur est négligeable.

L'adsorption à l'interface gaz-liquide est également très faible, les quantités d'alcynes utilisées étant petites (de l'ordre de 0,1 μl), les bandes enregistrées sont quasiment symétriques. Une dissymétrie nous aurait conduit à utiliser la méthode préconisée par CONDER (73).

L'interaction soluté-solvant peut résulter d'effets non spécifiques et éventuellement des effets spécifiques par formation de liens d'hydrogène entre les groupements OH du solvant et les électrons π des alcynes. Nous avons déjà noté deux raisons pour lesquelles nous ne pensions pas que ce dernier type d'interaction existe.

La comparaison des coefficients de partage k_0 avec les indices de réfraction, les densités et les températures d'ébullition présente également un intérêt pour montrer la faiblesse de l'interaction du solvant avec les alcynes (tableau XIV).

Les indices de réfraction des hydrocarbures croissent en général dans l'ordre : alcanes, alcènes, alcynes, ce qui traduit une polarisabilité moléculaire plus grande pour ces derniers à l'état liquide ; il en est de même des températures d'ébullition et de la densité.

Le principal facteur régissant ces propriétés physiques est l'interaction moléculaire non spécifique due aux forces de Van der Waals. Comme k_0 varie parallèlement aux valeurs de ces constantes physiques des solutés, il y a tout lieu de penser que la participation des interactions spécifiques est négligeable, sinon nulle, entre les alcynes et l'éthane diol - 1,2.

Par conséquent, nous mesurons bien l'interaction alcynes - Ag^+ .

b) Actuellement, deux théories sont proposées pour expliquer la structure des complexes alcynes - Ag^+ :

- Celle de DEWAR (74) faisant intervenir la formation d'une liaison σ et d'une liaison π et celle de WINSTEIN et LUCAS (62) faisant appel à un hybride de résonance.

— TABLEAU XIV —

Indices de réfraction, densités, températures d'ébullition et coefficient de partage dans l'éthane diol-1,2 des alcynes.

Alcynes	20 n_D	t° d	Eb ₇₆₀ en° C	k_0 à 40°C en ml
Pentyne -1	1,3855	0,6882 ²⁵	40	
Pentyne -2	1,4045	0,687 ²⁰	55	13,8
Hexyne -1	1,3988	0,7120 ²⁵	71,75	
Hexyne -2	1,4136	0,7377 ¹³	85	21,7
Hexyne -3	1,4112	0,7263 ²⁵	81,5	17,2
Heptyne -1	1,4085	0,7288 ²⁵	99,5	
Heptyne -2	1,4213	0,7450 ²⁵	111,25	37,7
Heptyne -3	1,4188	0,7337 ²⁵	107	26,7
Octyne -1	1,4160	0,7430 ²⁵	125,5	
Octyne -2	1,4273	0,7610 ²⁵	136	64
Octyne -3	1,4252	0,7501 ²⁵	133	45
Octyne -4	1,4248	0,7474 ²⁵	131,5	43
Nonyne -1	1,4200	0,7924 ²⁰	149	
Nonyne -2	1,4325		159	105
Nonyne -3	1,4305		156	75
Nonyne -4	1,4300		155	68
Decyne -3	1,4341		82 ²⁶	
Decyne -4	1,4338		81 ²⁶	

Bien que ces deux théories représentent deux aspects différents d'un même modèle, la première semble être en meilleur accord avec nos résultats.

En effet, un accroissement de la densité électronique sur la triple liaison devrait augmenter la participation de la liaison σ du complexe et en même temps diminuer celle de la liaison π ; leur importance relative est difficile à estimer en examinant l'influence des effets électroniques des substituants tels que CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 ou C_4H_9 . Cependant, en considérant les intensités des bandes Raman qui ont été déterminées avec une grande précision pour les octynes (75), que l'on étudie la bande $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ou le doublet $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} + 2 \nu_{\text{CH}_2 \text{ C}\equiv\text{CH}}$ l'intensité intégrée * (mesurée pour les liquides purs, mais rapportée à la masse volumique) croît dans le même sens que les constantes d'association K_C mesurées à 25° , octyne-2 < octyne-4 < octyne-3, la participation de la liaison σ dans le complexe s'en trouve augmentée d'autant.

Les facteurs stériques peuvent en revanche intervenir durant la formation des complexes alcynes - Ag^+ . Ils seraient notamment la cause de l'impossibilité de formation des complexes de type 1-2. Pour une série d'hydrocarbures acétyléniques ayant la triple liaison dans la même position (alcynes-3 par exemple), la valeur de K_a' diminue tandis que celle de ΔS augmente en valeur absolue lorsqu'augmente le nombre d'atomes de carbone de la chaîne. Remarquons également que la valeur de K_C obtenue à 40°C pour l'heptyne-2 ($1,4 \text{ mole}^{-1} \text{ l}$) est intermédiaire entre celles de MUHS et WEISS pour le cis heptène-2 ($2,6 \text{ mole}^{-1} \text{ l}$) et le trans-heptène-2 ($0,6 \text{ mole}^{-1} \text{ l}$).

Les effets stériques et électroniques des groupements portés par les atomes de carbone sp qui modifient la basicité de la fonction éthyne auront donc une grande importance sur la stabilité des complexes π , comme le laisse prévoir la théorie de Dewar. Malheureusement, dans l'étude des alcynes aliphatiques à chaîne droite, les effets électroniques sont trop peu différents pour permettre une analyse quantitative basée sur les résultats obtenus. Il n'a pas été possible

* La polarisabilité d'une liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ déduite de l'intensité des raies Raman ne varie pas dans le même sens que la polarisabilité totale de la molécule (indice de réfraction).

de poursuivre ce travail sur les alcynes renfermant des hétéroatomes d'halogène ou d'oxygène car les premiers réagissent avec le nitrate d'argent tandis que les seconds subissent une décomposition rapide dans la colonne chromatographique.

En définitive, si la chromatographie gaz-liquide a permis d'étudier quantitativement les complexes π des alcynes et s'impose comme une technique intéressante pour l'étude des complexes moléculaires, elle ne nous a pas apporté le moyen que nous recherchions pour définir une échelle de basicité des groupements éthyngyles des composés étudiés.

II - ETUDE DES ASSOCIATIONS ALCYNES-PHENOL PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

La basicité des alcynes disubstitués, et à plus forte raison celle des alcynes-1 n'a pu être obtenue par chromatographie gaz-liquide.

Nous nous proposons de l'étudier par la technique classique de détermination des constantes d'équilibre alcynes-phénol et des déplacements de la fréquence du vibreur ν OH du phénol par spectroscopie infrarouge.

Les volatilités relatives des alcynes et des donneurs de proton rendent une telle étude impossible par chromatographie.

1°) - Méthode.

La méthode que nous utilisons est assez proche de celle proposée par PINEAU (76).

Si l'on néglige l'autoassociation, c'est-à-dire à l'aide de solutions très diluées en donneur, le seul équilibre existant est



dont la constante en milieu apolaire peut s'écrire :

$$K_C = \frac{C_c}{C_1 \cdot C_y}$$

C_c , C_1 et C_y étant respectivement les concentrations à l'équilibre du complexe, du donneur et de l'accepteur.

Lorsque la bande libre du donneur est nettement séparée de celle du complexe ou que la décomposition graphique de l'ensemble des deux bandes est aisée (ce qui est le cas dans ce travail), il suffit de déterminer C_1 .

Si l'association est du type 1-1, la concentration en complexe est

$$C_c = C_t - C_1 \quad C_t : \text{concentration totale en donneur}$$

de même, $C_y = C_T - C_c = C_T - C_t + C_1$ C_T : concentration totale en accepteur

d'où
$$K_C = \frac{C_t - C_1}{C_1(C_T - C_t + C_1)}$$

Expression qui peut s'écrire sous la forme

$$\frac{C_T}{C_t - C_1} = \frac{1}{K_c \cdot C_1} + 1$$

La représentation graphique de $\frac{C_T}{C_t - C_1}$ en fonction de $\frac{1}{C_1}$ est une droite de pente $\frac{1}{K_c}$.

2°) - Mode opératoire.

Toute trace d'eau étant gênante, car elle fausse les valeurs des constantes d'équilibre, tous les produits utilisés ont été distillés sous atmosphère d'azote, puis conservés dans une boîte à gants desséchée par P_2O_5 .

L'ensemble des opérations, jusqu'au remplissage des cellules de mesure a eu lieu dans cette atmosphère sèche.

La concentration en phénol est maintenue constante et égale à $2,264 \cdot 10^{-3}$ mole l^{-1} à $25^{\circ}C$, celle en alcynes varie de 200 à $40 \cdot 10^{-3}$ mole l^{-1} . Pour les premières, nous n'avons tenu compte que de la variation de volume du tétrachlorure de carbone pour les corrections de concentration avec la température, tandis que pour les secondes il nous a fallu mesurer leur densité, peu différente d'ailleurs de celle du solvant pur.

En référence, nous plaçons le solvant pur (tétrachlorure de carbone) pour les mesures de ϵ_0 , coefficient d'extinction molaire du phénol pur, et une solution d'alcyne de même concentration qu'en échantillon pour les mesures de l'absorbance.

ϵ_0 est déterminé à chaque température ; la largeur de fente spectrale est de l'ordre de 2 cm^{-1} .

Les cellules sont en quartz infrasil, leur épaisseur est de 1 cm ; elles sont placées dans un bloc thermorégulé à $0,1$ degré près. La température est repérée dans les cellules, en dehors du faisceau, à l'aide d'un thermocouple.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Unicam SP 100. Les valeurs des déplacements de fréquence du vibreur ν_{OH} du phénol ont été vérifiées sur un spectrophotomètre Beckmann IR 9 dont la résolution est meilleure.

3°) - Résultats.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux XV et XVI. Pour situer les alcynes parmi les autres composés à système π nous rapportons également les valeurs relatives à certains alcènes et au benzène.

Nos résultats sont en accord avec ceux de WEST (77) et BOWMAN (78) pour les $\Delta\nu_{OH}$. YOSHIDA (79), par une méthode plus élaborée (il suppose que les courbes obtenues sont une combinaison linéaire de fonctions de Lorentz et de Gauss et les résoud à l'aide d'un analyseur de courbes Du Pont) obtient des déplacements $\Delta\nu_{OH}$ légèrement plus faibles. Les bandes libre et associée du phénol étant bien

- TABLEAU XV -

Déplacements $\Delta \nu$ OH du phénol.

Base	$\Delta \nu^a$ cm ⁻¹	$\Delta \nu^b$ cm ⁻¹	$\Delta \nu^c$ cm ⁻¹	Base	$\Delta \nu^a$ cm ⁻¹	$\Delta \nu^b$ cm ⁻¹	$\Delta \nu^c$ cm ⁻¹
Benzène	46	47	49	Heptyne-1	90	90	81
Hexyne-1	92	92	78,5	Heptyne-2	132	133	
(CH ₃) ₃ C C $\equiv$ CH	93			Heptyne-3	139	137	116,5
(CH ₃) ₃ Si C $\equiv$ CH	83			Octyne-1	90		
(C ₂ H ₅) ₃ Si C $\equiv$ CH	84			Octyne-2	133		115
(CH ₃) ₂ Cl C C $\equiv$ CH	38			Octyne-3	140		120
ClCH ₂ C $\equiv$ CH	45			Octyne-4	136		118,5
Br CH ₂ C $\equiv$ CH	51			Pentène-1			58
CH ₃ OCH ₂ C $\equiv$ CH	231			Hexène-1		69	59,5
				Heptène-1			60
				Octène-1		62	61

- a) nos valeurs à ± 2 cm⁻¹ b) valeurs de West (77)
c) valeurs de Yoshida (79).

- TABLEAU XVI -

Valeurs des fonctions thermodynamiques des associations phénol - Bases π .

Base	$-\Delta G^a$ Kcal mole ⁻¹	$-\Delta H^a$ Kcal mole ⁻¹	$-\Delta S^a$ Cal. d°-1	$-\Delta G^b$ Kcal mole ⁻¹	$-\Delta H^b$ Kcal mole ⁻¹	$-\Delta S^b$ cal. d°-1
Benzène *	-0,625	1,6	7,5	-0,665		
Hexyne-1				-0,480	1,52	6,7
Hexyne-3				+0,130	2,16	6,8
Heptyne-1	-0,325	1,8	7,1	-0,320	1,56	5,3
Heptyne-2	+0,190	2,4	7,4			
Heptyne-3	+0,475	2,8	7,8			
Octyne-2	+0,130	2,2	7	+0,120	2,15	6,8
Octyne-3	+0,400	2,6	7,4	+0,380	2,56	7,3
Octyne-4	+0,250	2,5	7,5	+0,240	2,42	7,1
Pentène-1				-1,100	1,71	9,4

a) nos valeurs b) valeurs de Yoshida.

* West (81) donne $-\Delta G = -0,76$ Kcal mole⁻¹, $\Delta H = -1,56$ Kcal mole⁻¹
et $\Delta S = -7,8$ cal d°-1.

Spencer (80) donne $-\Delta G = -1,1$ Kcal mole⁻¹, $\Delta H = -4,1$ Kcal mole⁻¹
et $\Delta S = -17$ cal d°-1.

** Précision : $\pm 0,1$ Kcal mole⁻¹ pour ΔG et ΔH et environ ± 1 cal d°-1 pour ΔS .

séparées dans cette étude, nous ne pensons pas que les écarts proviennent des méthodes employées, de plus, les valeurs de ΔG , ΔH et ΔS sont semblables. Les différences sont probablement dues à l'origine utilisée pour la mesure des déplacements, origine que YOSHIDA ne précise pas. Pour notre part, nous prenons comme référence le pic du phénol pur dissous dans CCl_4 et situé à 3611 cm^{-1} .

Ces divergences sur les valeurs de $\Delta \nu_{\text{OH}}$ ne modifient pas le sens des conclusions sur la basicité des diverses familles d'accepteurs de protons du type π ; il n'en est pas de même des résultats de SPENCER (80) qui, pour l'association phénol-benzène, rapporte les valeurs suivantes : $\Delta G = 1 \text{ Kcal mole}^{-1}$; $\Delta H = -4,1 \text{ K cal mole}^{-1}$ et $\Delta S = -17 \text{ Cal. degré}^{-1} \text{ mole}^{-1}$. Cet auteur, qui utilise un spectrophotomètre Beckmann DK - 2A, pense que les écarts entre ses valeurs et celles de WEST (81) et YOSHIDA (82) sont dus à une mauvaise correction des effets de la température et de la largeur de fente par ces derniers. Compte tenu des précautions prises lors de nos mesures, nous ne partageons pas son point de vue et la valeur de ΔG_{298} que nous indiquons ($625 \text{ cal mole}^{-1}$) est voisine de celle de YOSHIDA à 20° ($605 \text{ cal mole}^{-1}$) et de celle de JOSIEN et coll. ($600 \text{ cal mole}^{-1}$) (82).

4°) - Discussion.

Les alcynes sont meilleurs accepteurs de protons que le benzène et les alcènes : leur système π est plus localisé que le cycle aromatique et sa densité électronique π est supérieure à celle d'une double liaison.

Le remplacement d'un hydrogène acétylénique par un groupement alkyle renforce la basicité comme dans le cas des alcènes (78) et du benzène (82) (83). Par contre, nous n'avons pas observé de différence du $\Delta \nu_{\text{OH}}$ phénolique associé au triméthylsilylacétylène et à son homologue deutérié.

La basicité de la triple liaison est légèrement exaltée par l'effet du groupement tertibutyle dans $(\text{CH}_3)_3\text{C-C}\equiv\text{CH}$; elle est abaissée par délocalisation

des électrons π dans les orbitales d du silicium de $(\text{CH}_3)_3\text{Si C} \equiv \text{CH}$.

Dans les alcynes aliphatiques à chaîne droite, la basicité augmente lorsque la triple liaison se déplace à l'intérieur de la chaîne.

La figure 6 nous montre que si ΔH et $\Delta \nu_{\text{OH}}$ varient dans le même sens, il n'y a pas de relation linéaire entre leurs variations, ce qui avait déjà été remarqué par divers auteurs (81) (83).

L'allongement de la chaîne carbonée pour une même position de la triple liaison modifie très peu $\Delta \nu_{\text{OH}}$, ΔH et ΔG (Tableaux XV et XVI). Notons toutefois une légère diminution de ΔH et de ΔG lors du passage des heptynes aux octynes correspondants.

En comparant ces résultats à ceux des associations alcynes - Ag^+ , nous remarquons des similitudes et des différences :

Si les valeurs des constantes d'équilibre sont toujours supérieures en position 3 à celles des positions 2, les écarts sont plus nets lors de l'allongement de la chaîne carbonée pour les associations alcynes - Ag^+ (Tableau VII, p. 43) ; par contre, les variations d'enthalpie sont plus faibles (Tableau XIII, p. 49).

Enfin, comme prévu, le terme entropique est plus élevé dans le cas des associations avec l'ion argent.

Les valeurs des fonctions thermodynamiques plus significatives que celles obtenues par complexation avec l'ion Ag^+ sont cependant comprises dans un domaine trop restreint pour établir une véritable échelle de basicité des groupements éthyne. Seules les valeurs des déplacements de fréquence ν_{OH} se prêtent à une éventuelle comparaison des différents alcynes. Signalons cependant que lorsque la molécule renferme un hétéroatome le problème se complique rapidement par l'apparition d'une seconde bande ν_{OH} associée chevauchant plus ou moins fortement la bande attribuée au vibreur engagé dans un lien $\text{OH} \dots \pi$.

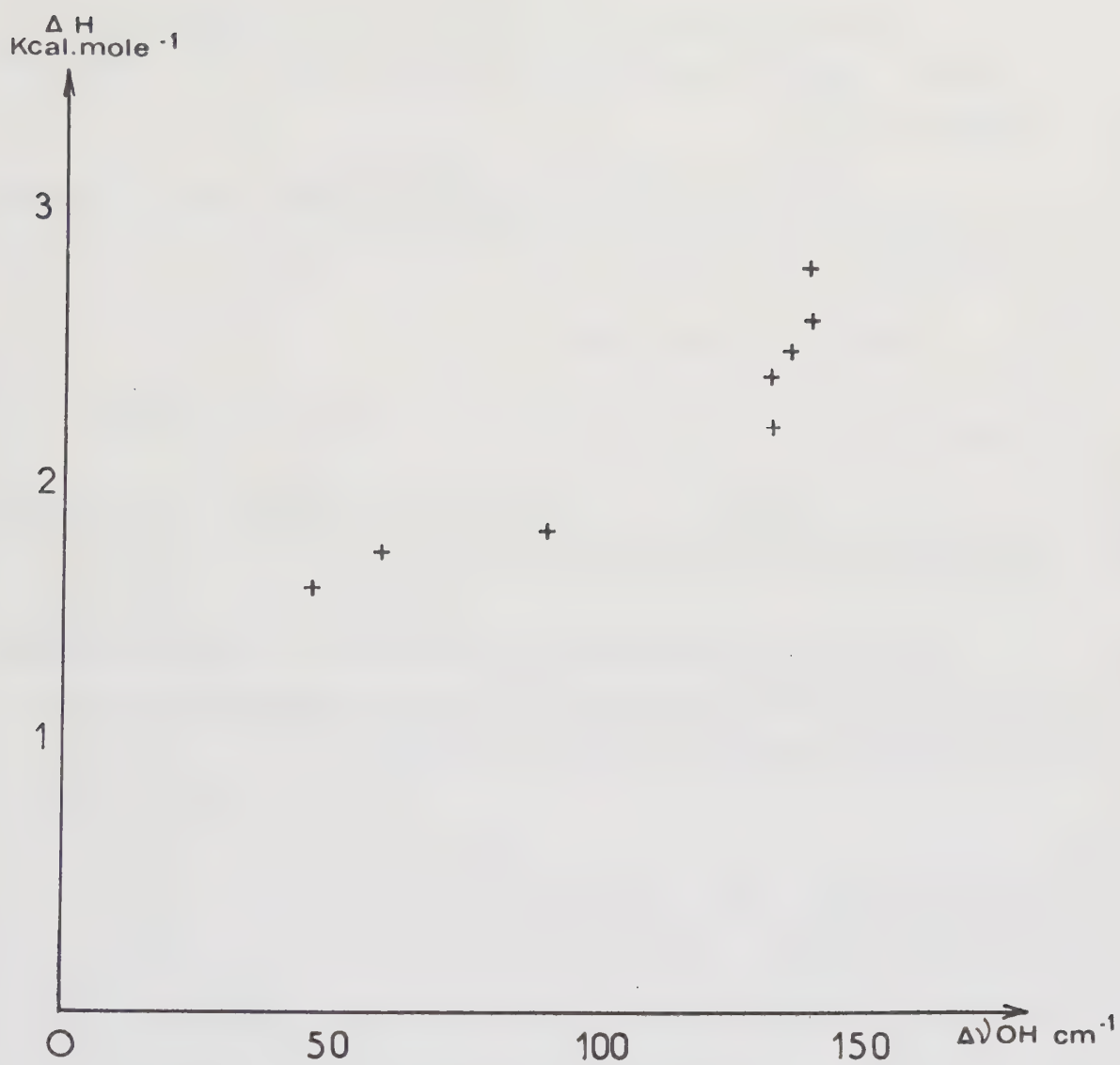


Fig. 6.- Relation entre la variation d'enthalpie et le déplacement de fréquence $\Delta \nu_{OH}$ pour les associations alcynes - phénol.

III - CONCLUSION.

Les résultats obtenus montrent l'efficacité de la chromatographie gaz-liquide pour l'étude des associations moléculaires que donnent les alcynes disubstitués avec l'ion Ag^+ .

De son côté, la spectroscopie infrarouge nous a permis d'établir une échelle de basicité des alcynes comparés au benzène et aux alcènes - 1.

La basicité croît dans l'ordre :

benzène alcènes-1 alcynes-1 alcynes-2 alcynes-3 $\neq$ alcynes-4.

Malheureusement, l'existence éventuelle de deux sites accepteurs de proton limite la portée de cette échelle.

Nos résultats qualitatifs comblent la lacune due au manque de valeurs thermodynamiques relatives aux associations par liaison d'hydrogène entre un groupement OH phénolique et une triple acétylénique.

■■■■■■■■

DEUXIEME PARTIE

LA LIAISON $\equiv$ CH DES ALCYNES - I

Dans cette partie, nous allons examiner les variations de fréquence et d'intensité intégrée de la bande du vibreur $\nu - \text{CH}$ des alcynes $\text{RC} \equiv \text{CH}$ avec la nature du substituant R.

Puis, nous chercherons à mesurer l'acidité de cette liaison dans diverses molécules en utilisant la méthode proposée par BELLAMY, HALLAM et WILLIAMS (86).

Enfin, par spectrophotométrie infrarouge et chromatographie gaz-liquide, nous déterminerons les constantes d'équilibre des associations moléculaires par lien d'hydrogène entre les alcynes-1 donneurs et des accepteurs de protons. Cette étude nous permettra de vérifier l'échelle d'acidité établie par la méthode B.H.W. ; elle nous servira également de base de comparaison des mérites respectifs des méthodes spectroscopiques et chromatographiques dans le calcul des données thermodynamiques des associations moléculaires par liaison d'hydrogène.

■■■■■

CHAPITRE I

ETUDE DE LA FREQUENCE, DE L'INTENSITE INTEGREE ET DE L'ACIDITE DE LA LIAISON CH.

I - FREQUENCE DE LA BANDE CH.

En spectrophotométrie infrarouge, les alcynes-1 possèdent dans la zone des 3300 cm^{-1} , en solution apolaire diluée ou à l'état gazeux, une bande fine, caractéristique, flanquée du côté des bas nombres d'onde d'une faible bande attribuée à une transition chaude (84).

Dans le tableau XVII, nous avons rassemblé les valeurs des fréquences de cette bande ν_{CH} que nous avons mesurées à l'état gazeux, complétées par celles données dans la littérature pour les alcalino et halogéno-alcynes - 1 (25) (27).

Le domaine de variation de cette fréquence est plus faible que pour la triple liaison : 130 cm^{-1} au lieu de 417 cm^{-1} .

Comme nous l'avons signalé dans la première partie, les vibrateurs $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ et ν_{CH} sont légèrement couplés, en conséquence la fréquence ν_{CH} dépendra, en plus de la constante de force $K_{\text{C-H}}$ et de la masse réduite μ , de la constante de couplage $K_{\text{C}\equiv\text{C}, \text{C-H}}$.

- TABLEAU XVII -

Fréquence du vibreur ν_{CH} des alcynes - 1.

Alcyne $R-C \equiv CH$ R	ν_{CH} gaz cm^{-1} *
Na	3225 a
K	3236 a
Rb	3236 a
Cs	3246 a
$(C_2H_5)_3 Ge$	3308,5
$(CH_3)_3 Si$	3311,5
C_5H_{11}	3328,5
$(CH_3)_3 C$	3329
CN	3329
$C_2H_5 OCH_2$	3329
$CH_3 O CH_2$	3329
$(CH_3)_2 Cl C$	3329,5
$C_2H_5 S CH_2$	3331
$C_2H_5 S$	3334
Br CH_2	3336
Cl CH_2	3337
$C_2H_5 O$	3355
Br	3325 b
Cl	3340 b
F	3355 b

a) Réf. 25 en suspension dans le nujol.

b) Réf. 27 à l'état gazeux.

* $\pm 1,5 cm^{-1}$ à 25°C.

L'effet de masse du substituant R peut être mis en évidence par la considération des variations de fréquence du vibreur ν_{CH} des alcynes-1 aliphatiques à chaîne droite (Tableau XVIII). La constante de force K_{CH} est invariable dans cette série (85) et on peut supposer qu'à partir du radical éthyle, les effets électroniques du substituant restent rigoureusement constants.

– TABLEAU XVIII –

Alcynes $RC \equiv CH$ R	ν_{CH} gaz en cm^{-1}
CH_3	3334
C_2H_5	3333
C_3H_7	3332
C_4H_9	3330
C_5H_{11}	3328,5
C_6H_{13}	3328
C_7H_{15}	3327,5

L'abaissement de fréquence, faible mais régulier, est attribuable à la perturbation de la masse réduite lors de l'allongement de la chaîne hydrocarbonée.

Ces effets de masse n'expliquent pas les écarts observés dans le tableau XVII.

En particulier, à l'inverse de la triple liaison, la liaison CH des alcalino-alcynes-1 varie dans le même sens que la masse atomique du substituant ; en revanche, pour les halogéno-alcynes-1 le sens de la variation est inversé, la constante de force K_{CH} augmentant avec l'électronégativité de l'halogène.

Quant à la fréquence ν_{CH} de l'éthoxy-éthyne $C_2H_5OC\equiv CH$, elle paraît élevée puisqu'elle égale la valeur observée pour le fluoro acétylène. Il semble que ceci soit attribuable à l'effet mésomère donneur de l'oxygène, ce qui est confirmé par l'effet inverse observé pour le triméthylsilylacétylène où l'atome de silicium agit comme un attracteur d'électrons π .

Le propyne nitrile présente un nombre d'onde ν_{CH} égal à celui de l'heptyne-1 alors que pour la triple liaison, l'écart était de 37 cm^{-1} . Ceci confirme l'explication selon laquelle l'abaissement de fréquence de la triple liaison est dû en grande partie au couplage mécanique des deux liaisons $C\equiv C$ et $C\equiv N$ et à la conjugaison des deux systèmes π .

II - INTENSITE INTEGREE DE LA BANDE CH.

L'intensité intégrée de la bande CH est supérieure à celle de la triple liaison ; ainsi pour l'octyne-1, les valeurs respectives des intensités sont 6400 et $670\text{ l. mole}^{-1}\text{ cm}^{-2}$.

Dans la première partie, nous avons vu que le couplage des vibreurs ν_{CH} et $\nu_{C\equiv C}$ agissait sur l'intensité des bandes et que l'intensité de la bande $C\equiv C$ dépendait de divers types d'interactions. Par conséquent, comme pour la triple liaison, il ne doit pas y avoir de relation générale entre l'intensité intégrée de la bande ν_{CH} et des facteurs, comme ceux de Taft, mesurant la polarité de cette liaison.

Si pour la série limitée des alcynes-1 aliphatiques à chaîne droite l'intensité intégrée est une fonction linéaire du facteur σ^* de Taft (60), dès qu'une interaction particulière se manifeste, la linéarité n'est plus vérifiée. C'est ainsi que l'intensité de la bande CH du triméthylsilylacétylène est de $5700\text{ l. mole}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ alors que si l'hypothèse de Bayer était vérifiée elle serait de $6500\text{ l. mole}^{-1}\text{ cm}^{-2}$.

III - ACIDITE RELATIVE DES LIAISONS CH.

A cause des divers facteurs agissant sur elles, ni l'intensité ni la fréquence ne nous permettent de connaître l'acidité de la liaison CH ; c'est pourquoi nous avons eu recours à la méthode de détermination de l'acidité relative des donneurs de protons de BELLAMY, HALLAM et WILLIAMS (86).

Elle consiste à porter les valeurs de $\frac{\Delta \nu}{\nu_g}$ pour un composé par rapport aux valeurs relatives à l'alcyne de référence. $\Delta \nu$ est l'abaissement de fréquence entre l'état gazeux et la solution dans le solvant, ν_g la fréquence de l'alcyne gazeux.

A titre d'exemple, le tableau XIX rapporte les déplacements observés pour l'heptyne -1 (référence) et le triméthylsilylacétylène en solution dans la même série de solvants. Le diagramme "B.H.W." est illustré par la figure 7.

Contrairement à ce que l'on observe généralement, au lieu d'une droite, nous en distinguons deux ; sur la première se placent les solvants non polaires, sur l'autre les solvants polaires accepteurs de protons.

Ceci a déjà été remarqué au laboratoire pour les dérivés $C_2H_5 S C \equiv CH$ et $C_2H_5 O C \equiv CH$ ainsi que pour le nitrile $N \equiv C - C \equiv CH$ (15).

Nous pensons que l'abaissement de fréquence résulte :

— d'un effet d'environnement dans le premier cas, car dans un mélange de deux solvants non polaires, nous obtenons une seule bande située à une fréquence intermédiaire de celle des deux solvants purs ;

— dans le second cas, d'un effet de solvant spécifique doublé d'une variation du couplage des vibrateurs $\nu_{C \equiv C}$ et ν_{CH} dans le complexe formé.

Dans le tableau XX nous avons rassemblé les valeurs des pentes des deux droites BHW, leur coefficient de corrélation, leur écart-type (la limite de confiance étant de 95 % d'après le test de Student) pour les composés étudiés.

- TABLEAU XIX -

Fréquences et déplacements de fréquence relatifs de l'heptyne-1
et $(\text{CH}_3)_3\text{Si C} \equiv \text{CH}$ dans divers solvants.

N°	Solvant	Heptyne 1			$(\text{CH}_3)_3\text{Si C} \equiv \text{CH}$		
		ν_{CH}	$\Delta\nu$	$\frac{\Delta\nu}{\nu_g} 10^3$	ν_{CH}	$\Delta\nu$	$\frac{\Delta\nu}{\nu_g} 10^3$
	gaz	3333			3311,5		
1	Heptane	3320	13	3,9	3299	12,5	3,8
2	C Cl_4	3317,5	15,5	4,65	3295	16,5	5,0
3	C S_2	3312	21	6,30	3290	21,5	6,5
4	CH Cl_3	3311	22	6,60	3289,5	22	6,6
5	C_6H_6	3310	23	6,90	3286	25,5	7,7
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	3311,5	21,5	6,45	3290	21,5	6,5
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	3310	23	6,90	3287	24,5	7,4
8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	3308	25	7,5	3283,5	28	8,45
9	$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{N}$	3293	40	12	3268	43,5	13,2
10	Dioxanne	3271	62	18,6	3240	71,5	21,6
11	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$	3275	58	17,4	3242	69,5	21,0
12	Acétone	3276	57	17,1	3249	62,5	18,9
13	Cyclohexanone	3273	60	18,0	3245	66,5	20,1
14	Triméthylphosphate	3240	93	27,9	3208	103,5	31,2
15	Diméthylformamide	3243	90	27,0	3214	97,5	29,4
16	Pyridine	3238	95	28,5	3200	111,5	33,7
17	Triéthylamine	3214	119	35,7	3208	103,5	31,2

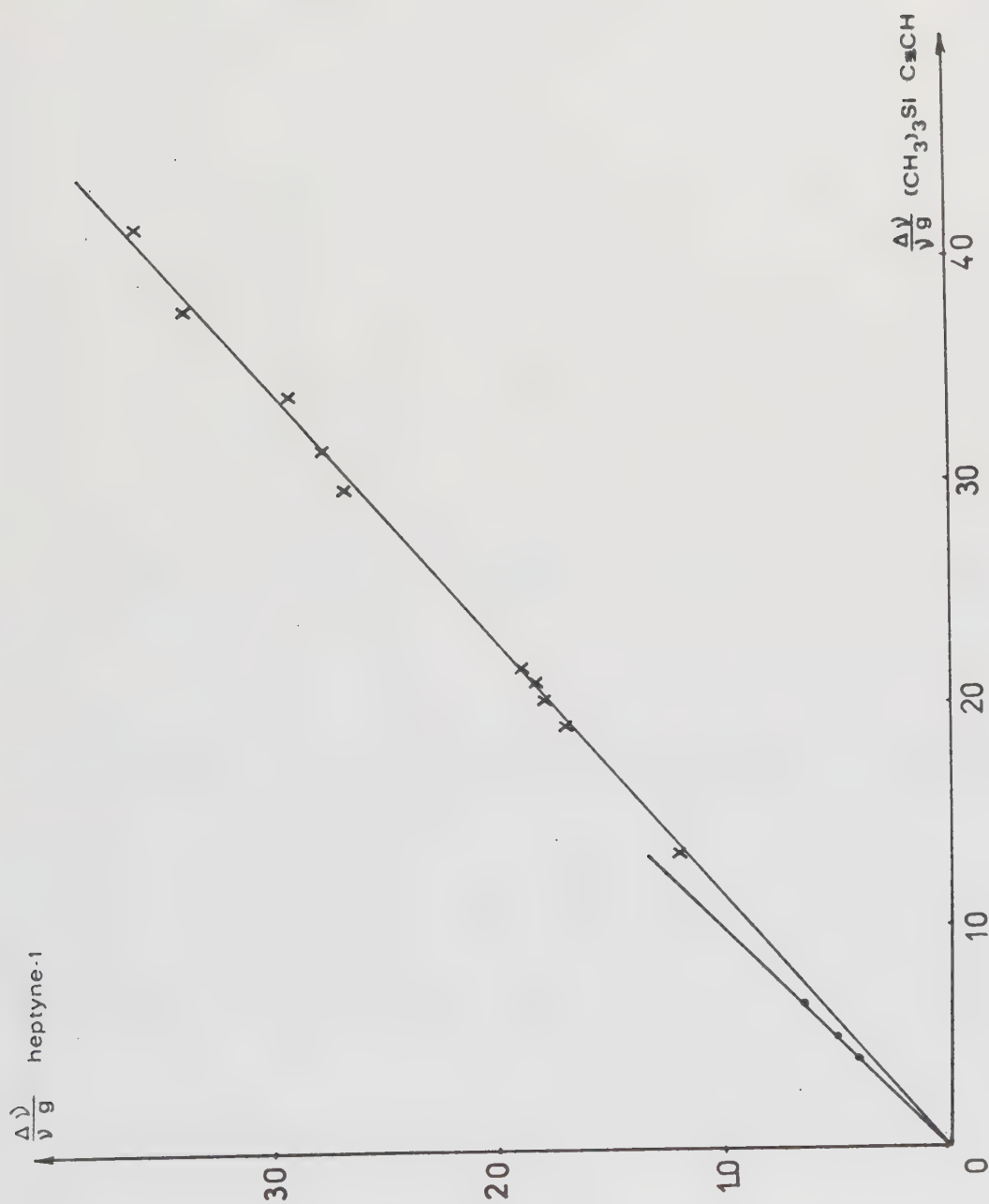


Fig. 7. — Droites B.H.W. pour le triméthylsilylacétylène
 • solvants non polaires
 x solvants polaires.

- TABLEAU XX -
Pentes B H W des alcynes

Alcyne	Pente BHW dans solvants non polaires	Coefficient de corrélation	Ecart-type	Pente BHW dans solvants polaires	Coefficient de corrélation	Ecart-type.
Heptyne 1	1 (Référence)			1 (Référence)		
$(C_2H_5)_3 Ge C \equiv CH$	$0,998 \pm 0,10$	0,996	0,26	$0,991 \pm 0,05$	0,9967	0,82
$(CH_3)_3 C C \equiv CH$	$0,96 \pm 0,05$	0,9999	0,04	$0,995 \pm 0,04$	0,9976	0,68
$C_2H_5 O C \equiv CH$	$1,06 \pm 0,12$	0,996	0,29	$1,05 \pm 0,05$	0,997	0,77
$CH_3 O CH_2 C \equiv CH$	$0,957 \pm 0,8$	0,999	0,10	$1,09 \pm 0,08$	0,992	0,87
$(CH_3)_3 Si C \equiv CH$	$1,04 \pm 0,10$	0,998	0,22	$1,145 \pm 0,05$	0,997	0,87
$C_2H_5 S CH_2 C \equiv CH$	$0,997 \pm 0,10$	0,998	0,18	$1,15 \pm 0,06$	0,996	0,97
$(CH_3)_2 Cl C C \equiv CH$	$1,10 \pm 0,10$	0,997	0,27	$1,20 \pm 0,06$	0,997	0,95
$Cl CH_2 C \equiv CH$	$1,07 \pm 0,10$	0,998	0,23	$1,30 \pm 0,12$	0,993	1,56
$Br CH_2 C \equiv CH$	$1,02 \pm 0,12$	0,994	0,37	$1,32 \pm 0,20$	0,971	3,3
$C_2H_5 S C \equiv CH$	$1,22 \pm 0,15$	0,996	0,37	$1,34 \pm 0,08$	0,997	1,10
$N C C \equiv CH$	$1,67 \pm 0,05$	0,999	0,06	$2,32 \pm 0,4$	0,980	3,5
Heptyne 1 D	$0,87 \pm 0,10$	0,998	0,16	$0,63 \pm 0,08$	0,996	0,79
$(CH_3)_3 C C \equiv CD$	$0,98 \pm 0,20$	0,989	0,20	$0,64 \pm 0,07$	0,987	1,11
$(CH_3)_3 Si C \equiv CD$	$0,89 \pm 0,40$	0,950	0,90	$0,77 \pm 0,08$	0,990	1,25
$N C C \equiv CD$	$1,21 \pm 0,1$	0,998	0,21	$1,48 \pm 0,20$	0,994	1,25

La pente obtenue par les mesures en solutions polaires (valeurs soulignées) constitue une bonne mesure relative de l'acidité de la liaison CH.

Constatons que par rapport aux liaisons CH, les liaisons C D cèdent moins facilement leur deutérium.

Le remplacement de $R = C_5H_{11}$ par un groupement tertibutyle, meilleur donneur d'électrons n'influe pratiquement pas sur l'acidité de CH, tout comme si la triple liaison constituait un "écran électronique". L'action spécifique d'un atome de silicium en α du groupement éthyne ($p_\pi - d_\pi$) se propage faiblement jusqu'à la liaison CH à peine plus acide que dans l'heptyne -1. L'effet du germanium sur l'acidité de CH devient nul comme le montre la valeur obtenue ($0,991 \pm 0,05$).

En revanche, un halogène en β de la triple liaison, agissant par effet inductif, voit son action se propager jusqu'au CH dont le proton acquiert un caractère plus acide.

Si l'éthylthioéthyne $C_2H_5 S C \equiv CH$ est plus acide que l'éthoxyéthyne $C_2H_5 O C \equiv CH$, c'est que la densité électronique au voisinage du proton y est plus faible. Nous avons vu que l'oxygène augmentait la densité des électrons sur la triple liaison par effet mésomère.

L'accroissement de l'acidité du propyne nitrile par rapport à l'heptyne -1 est très certainement dû à la conjugaison $C \equiv C$, $C \equiv N$ qui diminue la densité électronique au voisinage du proton acétylénique ; il est tel que le deutério propyne nitrile reste le second composé dans l'échelle d'acidité que nous avons établie, alors qu'en général les deutério-alcynes -1 sont des composés relativement peu acides.

Pour comparer l'acidité relative ainsi déterminée avec celle d'autres vibreurs donneurs de protons, nous avons rassemblé dans le tableau XXI les valeurs des pentes B H W par rapport à l'heptyne -1 (14) (87).

– TABLEAU XXI –

Pente B H W de divers donneurs de protons ou de deutériens
par rapport à l'heptyne-1

Donneurs	Pente B H W (Heptyne-1 Référence)	Coefficient de corrélacion
Chloroforme d	$0,86 \pm 0,36$	0,92
Phénol d	$4,28 \pm 1,10$	0,98
Thiophénol	$0,88 \pm 0,28$	0,92
Méthanol	$2,70 \pm 0,44$	0,98
Pyrrole	$2,90 \pm 0,36$	0,99
Phénol	$4,60 \pm 0,80$	0,97

On constate :

– Une identité entre le comportement des alcynes -1 et celui du phénol, du phénol deutérié, du méthanol et du pyrrole vis à vis des accepteurs de proton, le coefficient de corrélation étant supérieur à 0,97.

Les vibreurs C D du chloroforme deutérié et S H du thiophénol sont par contre différents du vibreur CH des alcynes vrais.

– Excepté le propyne nitrile dont l'acidité se rapproche de celle du méthanol, les alcynes -1 sont des donneurs de proton relativement faibles, dans la série étudiée, seul le thiophénol est moins acide.

|||||||

CHAPITRE II

ETUDE DES ASSOCIATIONS ALCYNES-1 - ACCEPTEURS DE PROTON PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET CHROMATOGRAPHIE GAZ - LIQUIDE.

Dans le double but de déterminer l'influence de l'acidité BHW des alcynes -1 sur la constante d'équilibre des associations moléculaires alcynes - accepteurs de proton et de comparer les méthodes spectroscopiques et chromatographiques mises en œuvre, nous avons étudié les associations des acétyléniques vrais avec les accepteurs de proton suivants : tétrahydrofuranne (THF), diméthyl et diphenyl formamide (DMF et DPF), diéthylacétamide (DEA).

I - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE.

Dans la troisième partie, nous verrons que les alcynes -1 s'autoassocient peu à faible concentration ; de plus, les accepteurs de proton choisis sont de loin meilleures bases que la triple liaison, aussi la contribution de l'autoassociation sera négligeable.

1° - Méthodes utilisées.

Nous avons utilisé plusieurs méthodes :

a) Celle mise au point au laboratoire (13) que nous rappellerons brièvement.

En se limitant à la présence d'éventuels dimères des alcynes -1 et de complexes intermoléculaires du type 1-1, nous avons à considérer les équilibres suivants :



Ca étant la concentration molaire vraie en accepteur à l'équilibre, C_c celle du complexe à l'équilibre.

Si C_T est la concentration totale en accepteur et C_f celle en donneur, on peut écrire

$$C_f = C_1 + 2 C_2 + C_c$$

$$\text{et } C_T = Ca + C_c$$

En posant $C_l = C_1 + C_2$ C_l concentration en vibreur CH libre

et $C_p = C_2$ C_p concentration en vibreur CH associé

Nous obtenons finalement :

$$\frac{A_l(v)}{d \cdot C_f} = \epsilon_l \left[\frac{1}{1 + K_C C_T} + \frac{K_C C_T (K_2 + K_C) - K_2}{(1 + K_C C_T)^3} C_f - Z C_f^2 + \dots \right]$$

$$\text{avec } Z = \frac{K_C^3 C_T (1 - K_C C_T) - 2 K_2 (2 K_2 - 2 K_2 K_C C_T - 3 K_C^2 C_T + K_C^3 C_T^2)}{(1 + K_C C_T)^5}$$

En l'absence de dimères et en se limitant au terme en C_f , l'expression précédente se simplifie

$$\frac{A I(\nu)}{d \cdot C_t} = \varepsilon_1 \left[\frac{1}{1 + K_C C_T} + \frac{K_C^2 C_T}{(1 + K_C C_T)^3} C_t \right]$$

La représentation graphique de $\frac{A}{d \cdot C_t}$ en fonction de C_t est une droite dont l'ordonnée à l'origine correspond à $\frac{\varepsilon_1}{1 + K_C C_T}$

ε_1 et C_T étant connus, on calculera la valeur de K_C .

b) Celle décrite dans la première partie et que nous pouvons appliquer dans ce cas car les bandes du vibreur libre et associé sont bien séparées.

Si $C_1 = \frac{A}{\varepsilon_o \cdot d}$, la représentation graphique de $\frac{C_T}{C_t - C_1}$ en fonction de $\frac{1}{C_1}$ sera une droite de pente égale à $\frac{1}{K_C}$.

2° - Résultats.

A titre d'exemple, le tableau XXII rassemble les résultats d'une série de mesures relatives à l'association du chlorure de propargyle sur le DMF en solution dans le tétrachlorure de carbone.

- TABLEAU XXII -

Association $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ / DMF dans CCl_4 .

C_t mole l^{-1}	A	$\frac{A}{d \cdot C_t}$ (a)	$\frac{1}{C_1}$ (b)	$\frac{C_T}{C_t - C_1}$ (b)
0,5	0,4116	79,9	4,20	7,63
0,4485	0,3752	81,2	4,61	8,63
0,396	0,3360	82,38	5,15	9,91
0,349	0,3000	83,46	5,77	11,39
0,300	0,2575	83,33	6,72	13,23
0,249	0,2155	84,02	8,03	16,07
0,197	0,1694	83,48	10,21	20,18
0,149	0,1296	84,45	13,35	26,99

$\epsilon_o = 168$

$d = 0,0103 \text{ cm}$

$C_T = 2 \text{ Moles l}^{-1}$

- a) Dans la première méthode, le traitement des données par régression linéaire nous donne un coefficient de corrélation de 0,912 et une ordonnée à l'origine de $86,46 \pm 3,85$, d'où $K_C = 0,47 \pm 0,04 \text{ l. mole}^{-1}$.
- b) Pour la seconde, le coefficient de corrélation est 0,9996 et la pente $2,087 \pm 0,053$, d'où $K_C = 0,48 \pm 0,015 \text{ l. mole}^{-1}$.

La plus grande précision obtenue par la seconde méthode résulte du fait que l'erreur de détermination de la pente d'une droite est inférieure à celle de son ordonnée à l'origine résultant d'une extrapolation.

D'autre part, dans la première méthode, nous négligeons le terme en C_t^2 .

Le tableau XXIII rassemble les résultats obtenus à $28 \pm 2^\circ\text{C}$ pour tous les alcynes étudiés ; le solvant restant le tétrachlorure de carbone.

Remarquons qu'à l'erreur de détermination de K_C ($0,0 \text{ K l. mole}^{-1}$) s'ajoutent celles commises sur ϵ_0 , d et sur les concentrations C_t et C_T , c'est pourquoi nous donnerons les valeurs de K_C à $0,03 \text{ l mole}^{-1}$ près.

- TABLEAU XXIII -

Constantes d'équilibre alcynes - 1 - Accepteurs de proton dans CCl_4 .

Alcyne - 1 $\text{RC} \equiv \text{CH}$ R	K_C THF	K_C DMF	K_C DPF	K_C DEA
C_5H_{11}	0,21	0,31	0,31	
$(\text{CH}_3)_3 \text{C}$	0,22	0,28	0,28	0,35
$(\text{CH}_3)_3 \text{Si}$	0,25	0,39	0,38	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{Si}$	0,24	0,40	0,38	
$(\text{CH}_3)_2 \text{Cl C}$	0,25	0,48	0,48	
Cl CH_2	0,26	0,49	0,48	
Br CH_2	0,28	0,50	0,52	0,60

3° - Effet de solvant sur les constantes d'équilibre.

Afin de déterminer l'influence du solvant sur les constantes d'équilibre, nous avons, pour les associations entre le diéthylacétamide d'une part, le bromure de propargyle et le diméthyl -3,3 butyne -1 d'autre part, déterminé ces

constantes dans le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane, l'hexane et le squalane (Tableau XXIV).

— TABLEAU XXIV —

Alcynes	K_C CCl_4 l. mole ⁻¹	K_C Heptane l. mole ⁻¹	K_C cyclohexane l. mole ⁻¹	K_C squalane l. mole ⁻¹
$(CH_3)_3 C C \equiv CH$	0,35	0,46	0,52	0,60
$Br CH_2 C \equiv CH$	0,60	0,90	1,17	1,50
γ_s^*	100	260	230	295

* γ_s coefficient caractéristique de l'effet de solvant sur les constantes d'équilibre. Réf. (88).

La variation des constantes d'équilibre va dans le même sens que celle du coefficient γ_s , caractéristique de l'effet de solvant, défini par LASSEGUES et HUONG (88) par rapport à un solvant de référence :

$$\gamma_s = (\gamma_s)_{\text{Réf.}} \frac{K_s}{(K_s)_{\text{Réf.}}} \quad \text{avec} \quad (\gamma_s)_{\text{Réf.}} = 100 \text{ pour } CCl_4.$$

Il est important de signaler que l'influence du milieu sur les associations moléculaires que nous avons étudiées est la même que celle observée durant la formation des complexes par liaison d'hydrogène ou par transfert de charge : iode - pyridine ; phénol - pyridine ; pyrrole - N N, diméthylacétamide, pyrrole - pyridine ou pyrrole - THF examinés par ces auteurs.

Enfin, en comparant plus spécialement les résultats obtenus dans le tétrachlorure de carbone, solvant généralement utilisé en spectroscopie infrarouge, et dans le squalane, solvant lourd et apolaire employé en chromatographie gazeuse, nous remarquons que la constante d'association entre le DEA et le bromure de propargyle varie de 0,6 à 1,5 l. mole⁻¹.

II - ETUDE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE.

L'étude en chromatographie gaz-liquide des interactions moléculaires spécifiques, par liaison d'hydrogène, n'a été abordée que récemment.

Citons les travaux de IOGENSEN et Coll. (89) où les auteurs déterminent les enthalpies de formation des liaisons d'hydrogène par mesure de la différence de l'énergie de dissolution d'un soluté donneur de proton dans un solvant polaire, puis dans un solvant apolaire, tous deux déposés sur un support inerte.

Comme le signale NOVAK (90) dans une excellente critique de la méthode, ces auteurs supposent que les interactions non spécifiques sont les mêmes dans les deux solvants, ce qui est inexact, comme l'a montré notre étude précédente de l'effet d'un solvant apolaire en spectroscopie infrarouge.

Aussi avons-nous adopté la méthode de PURNELL (91) où la phase stationnaire est constituée par le solvant polaire dissous à diverses concentrations dans un solvant apolaire. Cette technique, plus proche de celles utilisées en spectroscopie d'absorption, où l'association est également étudiée dans un solvant apolaire, permet une meilleure comparaison.

Méthode et mode opératoire sont les mêmes que ceux utilisés lors de l'étude de l'association avec l'ion Ag^+ ; cette fois cependant les coefficients d'activité n'interviennent pas, les solutions étant supposées idéales.

On écrit : $k = k_0 (1 + K_C C_A)$ où C_A est la concentration en accepteur.

La pente à l'origine des courbes représentatives de la fonction précédente donne K_C .

1° - Résultats.

a) Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement d'alcanes et d'alcynes sur une colonne apolaire où le squalane est déposé à 25 % sur le chromosorb P. Les valeurs de V_g , volume de rétention spécifique et des coefficients de partage k_0 à différentes températures, sont rassemblés dans le tableau XXV.

La droite $\log V_g = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet de calculer ΔH_1 , enthalpie de dissolution du soluté dans le squalane pur.

ΔH_1 varie avec le volume moléculaire du soluté.

Pour les alcanes, les valeurs obtenues de 0 à 35°C sont en accord avec celles de MARTIRE et POLLARA (92) de 53 à 94°C.

Pour étudier les interactions spécifiques soluté-solvant, nous avons utilisé successivement deux solvants polaires de la série des amides : le diéthylacétamide (DEA) et le diphényl formamide (DPF)

b) Diéthylacétamide

La variation du coefficient de partage k en fonction de la concentration en accepteur C_A dans le squalane est linéaire (fig. 8).

La détermination de K_C à trois températures 0, 15 et 25° permet de calculer ΔH_2 , enthalpie de formation de la liaison d'hydrogène entre le CH acétylénique et la liaison carbonyle de la fonction amide.

– TABLEAU XXV –

Volumes de rétention spécifique et coefficients de partage dans le squalane.

	V _g 0° ml	k ₀ 0°	V _g 25°	k ₀ 25°	V _g 35°	k ₀ 35°	- ΔH ₁ Kcal/mole
n Pentane	353	306	129	113	93	84	6,5
n Hexane			398	350	269	242	7,3
Heptyne-1			1009	887	665	590	7,2
Hexyne-3			558	490	369	333	7,2
(CH ₃) ₃ C-C≡CH	252	184	89	78	66	60	5,7
(CH ₃) ₃ Si-C≡CH	346	254	120	106	88	80	5,9
(CH ₃) ₃ Cl C-C≡CH	842	667	226	234	185	167	7
Cl CH ₂ C≡CH	304	250	112	98	78	72	5,9
Br CH ₂ C≡CH	926	715	286	238	205	184	7,2

*ΔH₁ enthalpie de dissolution du soluté dans le squalane pur à ± 5 %.

k₀ coefficients de partage dans le squalane.

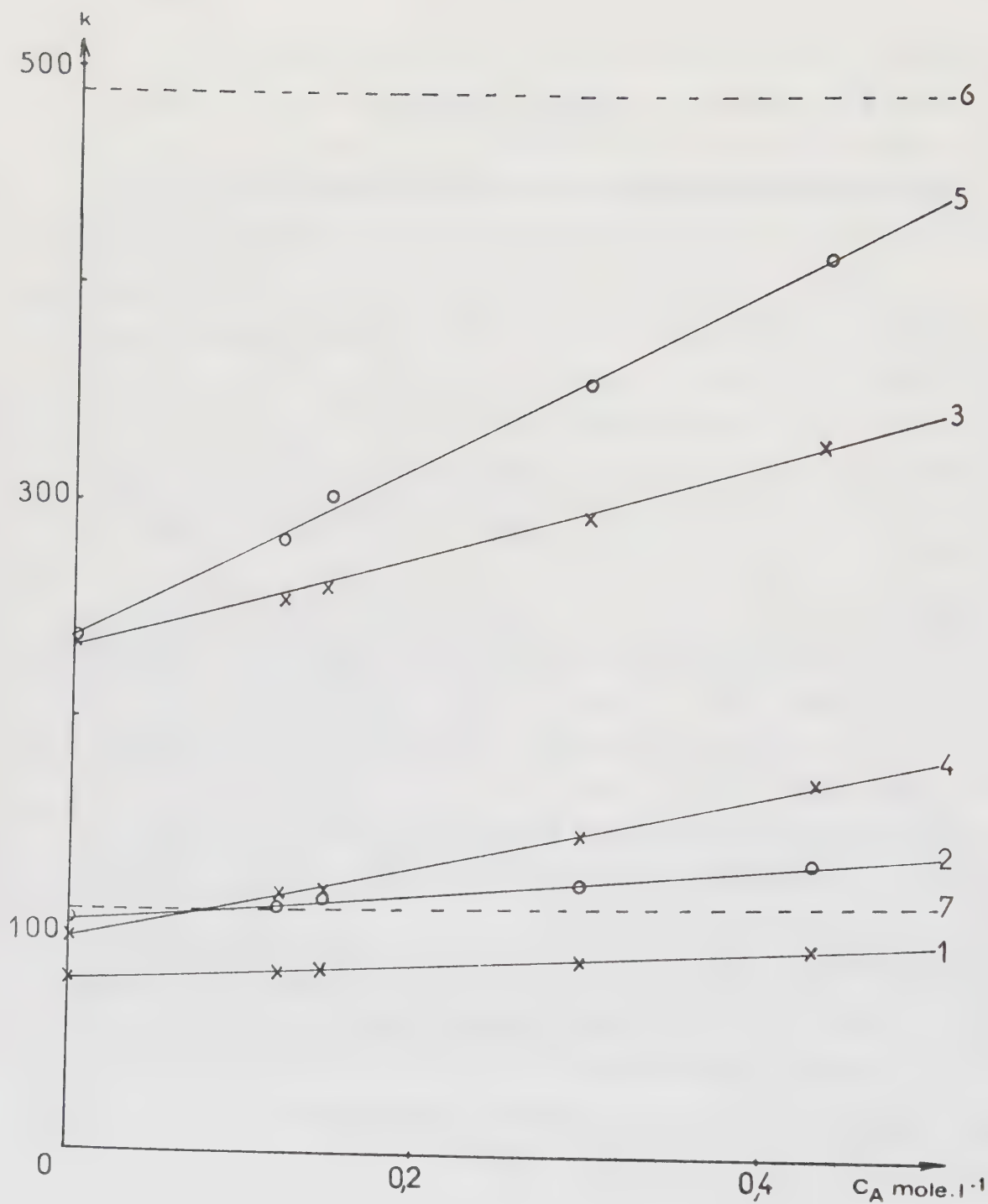


Fig. 8.- Variation du coefficient de partage en fonction de la concentration en D.E.A à 25°C.

1 : $(CH_3)_3 C-C \equiv CH$

2 : $(CH_3)_3 Si-C \equiv CH$

3 : $(CH_3)_2 Cl-C \equiv CH$

4 : $(ClCH_2 C \equiv CH$

5 : $Br CH_2 C \equiv CH$

6 : Heptane

7 : Pentane

- TABLEAU XXVI -

Coefficients de partage et constantes d'équilibre des associations alcynes - DEA
à 0° dans le squalane .

Alcyne	k_0	k C = 0,124	k C = 0,15	k C = 0,301	k 0,443	K_C
$(CH_3)_3 C C \equiv CH$	184	206	215	236	259	$0,96 \pm 0,04$
$(CH_3)_3 Si C \equiv CH$	254	302	300	340	377	$1,12 \pm 0,04$
$(CH_3)_2 Cl C - C \equiv CH$	667	800	808	947	1110	$1,48 \pm 0,06$
$Cl CH_2 C \equiv CH$	250	325	335	455	548	$2,78 \pm 0,10$
$Br CH_2 C \equiv CH$	715	940	1005	1298	1582	$2,74 \pm 0,10$

C en mole l^{-1} . K_C en $l. mole^{-1}$.

- TABLEAU XXVII -

Coefficients de partage et constantes d'équilibre des associations alcynes - DEA
à 25° dans le squalane .

Alcyne	k_0	k 0,122	k 0,147	k 0,297	k 0,435	K_C
$(CH_3)_3 C C \equiv CH$	78	82	84	89	96	$0,58 \pm 0,03$
$(CH_3)_3 Si C \equiv CH$	106	112	116	124	135	$0,66 \pm 0,03$
$(CH_3)_2 Cl C - C \equiv CH$	234	254	260	292	330	$0,90 \pm 0,04$
$Cl CH_2 C \equiv CH$	98	118	120	147	174	$1,73 \pm 0,07$
$Br CH_2 C \equiv CH$	238	280	306	355	416	$1,67 \pm 0,07$
Hexyne-3	490				485	0
Pentane	113		109		112	0

C en mole l^{-1} . K_C en $l. mole^{-1}$.

- TABLEAU XXVIII -

Coefficients de partage, constantes d'équilibre, enthalpies de formation de la liaison d'hydrogène
entre les alcynes et le D.E.A. dans le squalane.

	k_0 DEA pur à 0°	k_0 DEA calculé à 0°	K_C à 25°	K_C à 28° par I.R.	$-\Delta H$ Kcal. mole ⁻¹ .
Pentane	138	306	0		-
$(CH_3)_3 C - C \equiv CH$	772	1690	0,58	0,60	$3,3 \pm 0,6$
$(CH_3)_3 Si - C \equiv CH$	1765	4020	0,66	0,65	$3,4 \pm 0,6$
$(CH_3)_2 Cl - C \equiv CH$			0,90	0,87	$3,2 \pm 0,5$
$Cl - CH_2 - C \equiv CH$	12000	7020	1,73	1,54	$3,0 \pm 0,5$
$Br - CH_2 - C \equiv CH$			1,67	1,50	$3,0 \pm 0,5$
Heptyne-1			0,60	0,60	-
Hexyne - 3			0	-	-

K_C en l. mole⁻¹.

Pour les alcanes et l'hexyne -3, k ne varie pratiquement pas avec la concentration en DEA, ce qui montre que l'interaction spécifique soluté-solvant ne peut provenir que du lien d'hydrogène.

En utilisant une colonne garnie de DEA à 25 % sur le chromosorb P, sans squalane, nous obtenons pour les composés les plus volatils les valeurs de k_0 à 0° (colonne 2 du tableau XXVIII).

Si nous calculons ces mêmes valeurs de k_0 par extrapolation à $C_A = 9,37 \text{ moles l}^{-1}$ (DEA pur) des courbes $k = k_0 (1 + C_A K_C)$, nous trouvons des valeurs différentes (colonne 3 du même tableau). L'interprétation de cet écart sera donné dans la discussion.

c) Diphényl formamide (D P F)

Nous avons opéré comme précédemment. La nécessité de manipuler en chromatographie gaz-liquide à des températures plus élevées qu'en spectroscopie infrarouge se manifeste par des constantes plus faibles et la comparaison des diverses valeurs obtenues ne pourra se faire qu'après une correction de température. Les températures élevées favorisent d'autre part la solubilité du D P F dans le squalane.

2° - Discussion.

La validité de la méthode chromatographique est confirmée par la concordance des valeurs de K_C obtenues par les deux méthodes (chromatographie gaz-liquide et spectroscopie infrarouge) dans l'étude de l'association des alcynes - 1 avec le diéthylacétamide, étude que nous avons pu mener à bien par les deux techniques dans le même solvant et dans les mêmes conditions de température (93).

- TABLEAU XXIX -

Coefficients de partage et constantes d'équilibre des associations alcynes - D P F
à 87° dans le squalane .

Alcyne	k_0	k $C=0,316$	k $C=0,152$	k $C=0,0975$	k $C=0,046$	K_C
Heptyne -3	107	106				
Heptyne -1	83	88	85,4	84,5	83,7	0,19
$(CH_3)_3 C C \equiv CH$	16,3	17,2	16,7	16,6	16,4	0,17
$(CH_3)_3 Si C \equiv CH$	17,5	18,6	18	17,8	17,7	0,20
$Br CH_2 C \equiv CH$	36,5	38,2	37,3	37	36,7	0,15
$Cl CH_2 C \equiv CH$	18,1	18,85	18,5	18,3	18,2	0,14
$(CH_3)_2 Cl C-C \equiv CH$	33,6	35	34,3	34,0	33,8	0,13
$CH_3 O CH_2 C \equiv CH$	17,2	18,2	17,7	17,5	17,3	0,18
$C_2H_5 O CH_2 C \equiv CH$	32,9	34,4	33,6	33,3	33,1	0,14

C en mole l^{-1} . K_C en $l.$ mole $^{-1}$.

- TABLEAU XXX -

Coefficients de partage et constantes d'équilibre des associations alcynes - D P F
à 104° dans le squalane .

Alcyne	k_0	k $C=0,316$	k $C=0,152$	k $C=0,0975$	k $C=0,046$	K_C
Heptyne-1	57,5	60,6	59	58,5	57,9	0,17
$(CH_3)_3 C C \equiv CH$	12,4	13	12,7	12,6	12,5	0,15
$(CH_3)_3 Si C \equiv CH$	12,8	13,5	13,2	13	12,9	0,18
$Br CH_2 C \equiv CH$	29	30	29,5	29,3	29,1	0,11
$Cl CH_2 C \equiv CH$	15,5	16,0	15,7	15,6	15,5	0,105
$(CH_3)_2 Cl C-C \equiv CH$	25,7	26,5	26,1	26,0	25,8	0,10
$CH_3 OCH_2 C \equiv CH$	13,5	14,1	13,8	13,6	13,5	0,15
$C_2H_5 OCH_2 C \equiv CH$	24,2	25,0	24,6	24,5	24,3	0,11

C en mole l^{-1} . K_C en $l.$ mole $^{-1}$.

Indices de Kovats, constantes d'équilibre, enthalpie de formation de la liaison d'hydrogène entre les alcynes et le DPF dans le squalane.

	1	2	3	4	5	6
Alcyne	I_0 à 87° C squalane pur	I_0 à 87° C DPF pur	I à 87° C DPF pur par extrapol.	$-\Delta H$ Kcal. mole ⁻¹	K_C à 28° C par chromato. par extrapol.	dans CCl_4 K_C à 28° C par IR
$C_5H_{11}-C \equiv CH$	684	876	755	1,8	0,30	0,31
$(CH_3)_3C-C \equiv CH$	470	601	581	2,0	0,28	0,28
$(CH_3)_3Si-C \equiv CH$	480	595	613	1,7	0,31	0,38
$Br-CH_2-C \equiv CH$	577	996	688	4,95	0,55	0,52
$Cl-CH_2-C \equiv CH$	485	750	592	4,55	0,46	0,47
$(CH_3)_2ClC-C \equiv CH$	566	875	659	4,15	0,39	0,48
$CH_3-O-CH_2C \equiv CH$	478	795	616	3,8	0,40	0,43
$C_2H_5-O-CH_2C \equiv CH$	560	885	649	3,8	0,38	0,40

Remarquons que cette comparaison directe n'est pas aisée : les solvants "non polaires" de l'infrarouge étant pour la plupart trop volatils pour la chromatographie tandis que les phases stationnaires habituelles de celles-ci dissolvent trop peu les composés chimiques pour être employées en spectroscopie.

Notons (colonnes 6 et 7 du tableau XXXI) que le choix de températures élevées pour la détermination des faibles constantes d'équilibre alcynes - 1 - DPF n'est pas satisfaisant : les valeurs de l'enthalpie de l'association par liaison d'hydrogène sont entachées d'une grande erreur. Par extrapolation à 28°, les valeurs de K_C sont voisines de celles obtenues en infrarouge dans CCl_4 alors que, compte tenu de l'effet de solvant, elles devraient être bien supérieures.

L'extrapolation des droites $k = f(C_A)$ ne conduit pas à la valeur de k_0 ou l_0 du produit pur (colonnes 3 et 4 des tableaux XXVIII et XXXI).

Cet écart traduit en chromatographie gaz-liquide l'effet de solvant sur les constantes d'association. Fondamentalement, cet effet n'est pas différent de celui observé en spectroscopie infrarouge, malgré l'existence de l'interface gaz-liquide.

Ceci confirme notre objection à l'encontre de la méthode de logansen, d'autant plus que la contribution des interactions non spécifiques dans l'enthalpie de dissolution d'un soluté dans le solvant non polaire est supérieure à la valeur de l'enthalpie de formation d'une liaison d'hydrogène.

3° - Facteurs agissant sur l'acidité du proton acétylénique.

Nous nous proposons de discuter les résultats obtenus par les deux méthodes mises en œuvre pour déterminer l'acidité du proton acétylénique : la pente des droites B.H.W et les constantes d'équilibre des associations moléculaires alcynes - 1 accepteurs de protons.

L'examen du tableau XXXI^{bis} nous montre que la pente et les constantes d'équilibre varient dans le même sens ; en particulier, l'acidité des dérivés siliciés est intermédiaire entre celle de l'heptyne -1 et celle des halogénures de propargyle. Entre les pentes B.H.W et les constantes d'équilibre alcynes -1 D.E.A à 28°C, le coefficient de corrélation n'est toutefois que de 0,8837.

Remarquons que l'ordre des acidités B.H.W ou des constantes d'équilibre est différent de celui des fréquences des vibreurs $\nu_{C\equiv C}$ ou ν_{CH} ; en effet, les alcynes siliciés présentent une fréquence inférieure à celle des autres acétyléniques.

CHARTON (114) a récemment montré que les valeurs des constantes d'équilibre des associations alcynes -1 du type $XC \equiv CH$ avec le D.E.A que nous avons déterminées étaient reliées aux facteurs σ_i et σ_R par une équation du type : $Q_x = \alpha \sigma_{i_x} + \beta \sigma_{R_x} + h$.

Le terme $\alpha \sigma_{i_x}$ caractérise principalement les effets de champ et les effets inductifs, tandis que $\beta \sigma_{R_x}$ traduit les effets de résonance (115).

Selon la méthode de CHARTON, nous avons établi une corrélation entre la pente B.H.W et les facteurs σ_i et σ_R des substituants. Les valeurs de σ_i et de σ_R ($\sigma_i + \sigma_R = \sigma_p$) sont celles indiquées par Charton.

Contrairement à ce que nous attendions, compte tenu de la plus grande précision de la détermination des pentes B.H.W, la corrélation est meilleure pour les constantes d'équilibre.

— TABLEAU XXXI^{bis} —

Pentes B.H.W, constantes d'équilibre des associations alcynes -1 / D.E.A
et fréquence des vibreurs $\nu_{C \equiv C}$ et ν_{CH} .

Alcynes $RC \equiv CH$ R	Pente B.H.W	K_C IR à 28° $\text{mole}^{-1} \cdot l$	K_C Chr à 0° $\text{mole}^{-1} \cdot l$	K_C Chr à 25° $\text{mole}^{-1} \cdot l$	$\nu_{C \equiv C}$ cm^{-1}	ν_{CH} cm^{-1}
C_5H_{11}	1	0,60 i	—	0,60 i	2120	3328,5
$(CH_3)_3 C$	0,995	0,60 i	0,96 i	0,58 i	2110	3329
$(CH_3)_3 Si$	1,145	0,65 i	1,12 i	0,66 i	2036	3311,5
$(C_2H_5)_3 Si$	1,145	0,65	1,12	—	2036	3309,5
$(CH_3)_2 Cl C$	1,20	0,87	1,48	0,90	2124	3329,5
$Cl CH_2$	1,30	1,54 i	2,78 i	1,73 i	2137	3337
$Br CH_2$	1,32	1,50 i	2,74 i	1,67 i	2133	3336

Corrélations $Q_x = \alpha \sigma_{i_x} + \beta \sigma_{RX} + h$.

Q_x	α	β	h	R^a	F^b	$S_{est.}^c$	S_α^c	S_β^c	S_h^c	n^d	P_R^e
$K_C \cdot IR\ 28^*$	1,53	0,828	-0,0362	0,993	72,94	0,0354	0,129	0,237	0,0203	5	35
$K_C \cdot Ch.\ 0^*$	1,63	0,891	0,211	0,999	217,9	0,0205	0,0783	0,155	0,0119	4	35
$K_C \cdot Ch.\ 25^*$	1,73	0,995	-0,0130	0,995	100,0	0,0343	0,125	0,230	0,0197	5	36
Pente BHW	1,61	1,078	1,173	0,942	31,6	0,141	0,243	0,224	0,0498	11	40

- *
 (i dans tableau)
 (XXXI bis)
- a) coefficient de corrélation multiple
 b) test pour la signification de la régression
 c) écarts-types de la régression et des coefficients α, β et h
 d) nombre de points
 e) $P_R = \frac{100\beta}{\alpha + \beta}$

Nous pensons que ceci est dû à une variation du couplage des vibreurs $C \equiv C$ et CH impliqués dans les liaisons d'hydrogène ; de ce fait, une partie de la différence de fréquence entre les vibreurs CH perturbée et libre serait due à un effet mécanique.

Il semble donc que la mesure des constantes d'équilibre soit une meilleure échelle d'acidité du proton que la pente BHW.

Toutefois, les valeurs de α et du rapport $P_R = \frac{100\beta}{\alpha + \beta}$ sont très voisines de celles calculées par Charton pour les complexes.

Il apparaît donc que les effets de résonance influent nettement sur la réactivité du proton acétylénique.

4° - Comparaison des méthodes chromatographique et spectroscopique de détermination des constantes d'équilibre.

La différence essentielle entre ces deux techniques réside dans le fait que la chromatographie gaz-liquide est avant tout une technique analytique, donc

moins sélective que la spectroscopie d'absorption infrarouge qui, tout en permettant l'étude quantitative des associations moléculaires, peut également servir à déterminer la structure du complexe étudié.

Les avantages particuliers de l'infrarouge dans ce type d'études sont les suivants :

La théorie des interactions moléculaires, spécifiques ou non, a connu ces dernières années un essor prodigieux résultant principalement de travaux spectroscopiques. Aussi est-il relativement aisé de rattacher les principales modifications observées sur les spectres (déplacement du maximum d'absorption, dédoublement ou multiplication des bandes, variation de l'intensité des absorptions relatives...) à telle ou telle autre contribution de l'interaction moléculaire (diagramme K B M, B H W, technique des solvants mixtes ...).

Les méthodes proposées pour déterminer les constantes d'équilibre ou les fonctions thermodynamiques relatives à la formation de complexes sont nombreuses, adaptées le plus souvent à des cas particuliers et permettant d'obtenir des valeurs de K_C à 5 % près et des $\Delta \Delta H$ de l'ordre de quelques dizaines de calories seulement.

A des températures voisines de la température ambiante, la disponibilité de nombreux accessoires (cuves thermorégulées, à épaisseur variable) d'un grand choix de solvants et surtout d'appareils très perfectionnés, permet de faire des études dans un vaste domaine de longueurs d'onde avec une très grande précision.

Enfin, il est facile de mener à bien des travaux quantitatifs avec des solutions relativement diluées en accepteur et donneur de proton limitant les associations d'ordre supérieur ou la formation d'agrégats.

Les inconvénients peuvent se résumer de la façon suivante :

La pureté des donneurs ainsi que des accepteurs doit être grande ; l'étude n'est pas possible lorsque les bandes sont très faibles et à fortiori inexistantes du fait de la symétrie des molécules, elle est délicate lorsque le solvant absorbe dans la même zone de nombre d'onde.

Quels sont les avantages et les inconvénients de la chromatographie gaz-liquide ? Ses avantages essentiels sont :

- . l'emploi de très faibles quantités de soluté qu'il n'est pas systématiquement nécessaire de purifier ;
- . l'utilisation de donneurs de proton en phase gazeuse et à dilution infinie limitant la présence de dimères et polymères ;
- . la grande souplesse des variations thermiques ;
- . l'obtention de coefficients d'activité à dilution infinie très intéressante dans le cas de phases stationnaires salines.

Parmi ses inconvénients, notons :

- . sa théorie moins bien élaborée ;
- . l'interaction à l'interface gaz-liquide perturbant les mesures et modifiant les valeurs des constantes d'équilibre ;
- . la présence d'un support solide qui peut donner lieu à des phénomènes d'absorption si le taux de recouvrement est insuffisant ;
- . la restriction du choix des solvants à la fois pour des raisons de volatilité et de solubilité ;
- . la restriction du choix des solutés et l'impossibilité d'inverser le rôle soluté - phase stationnaire ;
- . l'impossibilité de mesurer les constantes des équilibres lents à s'établir (dissociation d'un complexe par transfert de charge en paires d'ions par exemple) ;
- . la nécessité de fabrication d'un grand nombre de colonnes dont il est difficile de dire qu'elles possèdent exactement les mêmes caractéristiques ;
- . enfin, la pluralité des paramètres à mesurer pour une seule détermination de constante d'équilibre, ce qui augmente les causes d'erreurs.

En conclusion, si les deux méthodes peuvent être utilisées pour mesurer les constantes thermodynamiques des associations moléculaires, nous conseillons l'emploi de la chromatographie gaz-liquide pour l'étude d'une série de solutés s'associant au même partenaire à cause de la mise en œuvre de nombreuses colonnes.

CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE.

Au cours de cette partie, nous avons brièvement étudié les facteurs agissant sur la fréquence et l'intensité intégrée de la bande CH des alcynes-1.

Puis, à l'aide des diagrammes B.H.W, nous avons établi une échelle de basicité des alcynes -1 d'abord par rapport à l'heptyne -1, puis par rapport à d'autres donneurs de proton tels le phénol, le pyrrole. D'une façon générale, le proton acétylénique est faiblement acide.

L'étude des corrélations entre la pente BHW des alcynes -1 ou les constantes d'équilibre des associations moléculaires par liaison d'hydrogène entre les alcynes -1 et les accepteurs de proton d'une part et les facteurs σ_i et σ_R des substituants d'autre part, nous a permis de constater l'importance non négligeable des effets de résonance dans l'acidité du proton éthyne.

Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge et chromatographie gaz - liquide lors de la détermination des constantes d'équilibre des associations par liaison d'hydrogène entre les alcynes -1 et des accepteurs de proton.

■■■■■

TROISIEME PARTIE

AUTOASSOCIATION DES ALCYNES - 1.

INTRODUCTION

Les alcynes -1 possédant à la fois un groupement CH peu acide et un groupement $-C \equiv C-$ faiblement accepteur de proton peuvent cependant s'autoassocier par liaison d'hydrogène (13, 77) avec une faible constante de complexation.

Les alcools acétyléniques, au contraire, s'autoassocient fortement mais la pluralité des complexes formés rend difficile leur étude.

Nous nous proposons d'étudier ces diverses autoassociations avec le plus grand soin.

CHAPITRE I

AUTOASSOCIATION DES ALCYNES - 1.

I - PREMIERE METHODE DE DETERMINATION DES CONSTANTES D'AUTOASSOCIATION.

1° - Exposé de la méthode.

La méthode mise au point au laboratoire (13) s'applique au cas général de l'autoassociation donneur - donneur de proton, avec ou sans association intermoléculaire donneur-accepteur. Dans ce dernier cas, nous obtenons les relations suivantes :

$$\frac{A_l(\nu)}{d \cdot C_t} = \epsilon_l(\nu) \left[1 - K_2 C_t + 2 (2K_2^2 - K_3) C_t^2 + \dots \right] \quad (1)$$

$$\frac{A_p(\nu)}{d \cdot C_t} = \epsilon_p(\nu) \left[K_2 C_t - 2 (2K_2^2 - K_3) C_t^2 + \dots \right] \quad (2)$$

où K_2 = constante de dimérisation

K_3 = constante de trimérisation

C_t = concentration molaire totale en donneur

A_l = absorbance due au vibreur libre ; coefficient d'extinction molaire ϵ_l

A_p = " " " perturbé ; " " " " ϵ_p

Lorsque les bandes libre et associée peuvent être séparées par décomposition graphique, la courbe $\frac{A_l(\nu)}{d \cdot C_t} = f(C_t)$ est tracée.

Son ordonnée à l'origine donne $\epsilon_1(\nu)$, sa pente à l'origine mesure $-K_2\epsilon_1$, d'où K_2 .

La courbure à l'origine $4(2K_2^2 - K_3)\epsilon_1$ conduit théoriquement à la détermination de la valeur de K_3 .

– TABLEAU XXXII –

Autoassociation de l'heptyne -1 dans CCl_4 .

d cm	C mole . l ⁻¹	c. d.	A	$\frac{A}{d}$	$\frac{A}{cd}$
0,0033	2	0,0066	0,8739	265,0	132,4
	1,5	0,00495	0,712	206,0	144
	1	0,0033	0,517	156,7	156,7
	0,6	0,00198	0,340	103,1	171,8
	0,5	0,00165	0,288	87,4	174,7
	0,4	0,00132	0,235	71,3	178,2
	0,3	0,00099	0,176 ₅	53,5	178,5
	0,2	0,00066	0,117	35,4	180
0,024	0,0947	0,00227	0,420	16,8	183
0,049	0,0473	0,00232	0,417	8,4	185
0,24	0,00956	0,00229	0,424	1,7	185
0,49	0,00473	0,00232	0,420	0,84	185

2°- Résultats.

Même en solution très diluée, les spectres infrarouges des alcynes -1 présentent la bande du vibreur ν_{CH} libre flanquée du côté des bas nombres d'onde d'une petite bande attribuée à une transition chaude (84).

Lorsque la concentration augmente, la bande ν_{CH} associée apparaît à un nombre d'onde très voisin de celui de la transition chaude, ce qui limite la précision de la décomposition graphique du spectre. Quant à la bande ν_{CH} libre, s'il est possible de mesurer la variation de son intensité, la variation reste néanmoins insuffisante pour calculer la pente à l'origine de la fonction $\frac{A_I(\nu)}{d.C_t} = f(C_t)$, excepté lorsque la courbe se réduit à une droite, dans le cas des fortes autoassociations.

Pour les alcynes que nous avons étudiés, les courbes expérimentales ont toujours une allure comparable à celle représentée sur la figure 9. Comme on peut le constater jusqu'à $0,5 \text{ mole}^{-1} \text{ l}$, la loi de Beer-Lambert semble vérifiée.

La représentation de la fonction $\frac{A}{d.C_t} = f(C_t)$ se traduit pratiquement pas un palier horizontal dans le domaine des concentrations où la loi de Beer semble vérifiée, puis on observe une décroissance très rapide (Tableau XXXII et figure 10).

3° - Discussion.

Nous pouvons formuler trois hypothèses pour expliquer ces observations

— soit que nous sommes en présence d'un phénomène comparable à celui signalé par MASSCHELEIN (94) pour le cholestérol : bien que la bande du vibreur autoassocié apparaisse sur les spectres infrarouges, celle du vibreur libre suit la loi de Beer-Lambert. Cette anomalie s'explique par la compensation entre la disparition du monomère et l'apparition de dimères ouverts dont le coefficient d'extinction molaire et les constantes d'équilibre ont des valeurs adéquates.

— soit que la loi de Beer-Lambert n'est pas suivie mais que les moyens mis en œuvre pour observer les écarts sont trop faibles et imprécis pour qu'ils soient décelables à faible concentration.

— soit qu'il faille utiliser une autre méthode d'autoassociation et adapter une méthode de détermination de K.

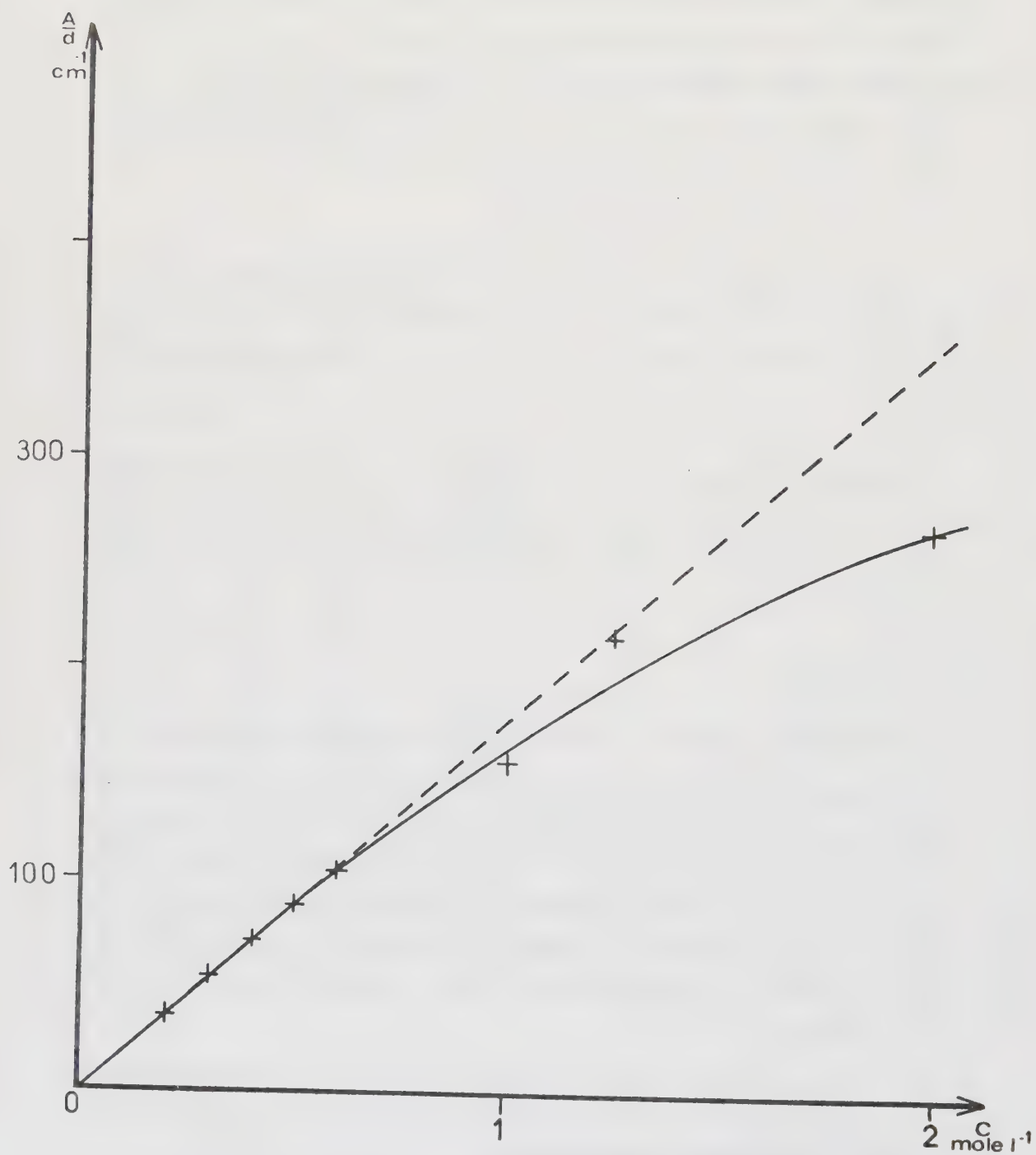


Fig. 9.- Autoassociation de l'heptyne -1 dans CCl_4 .

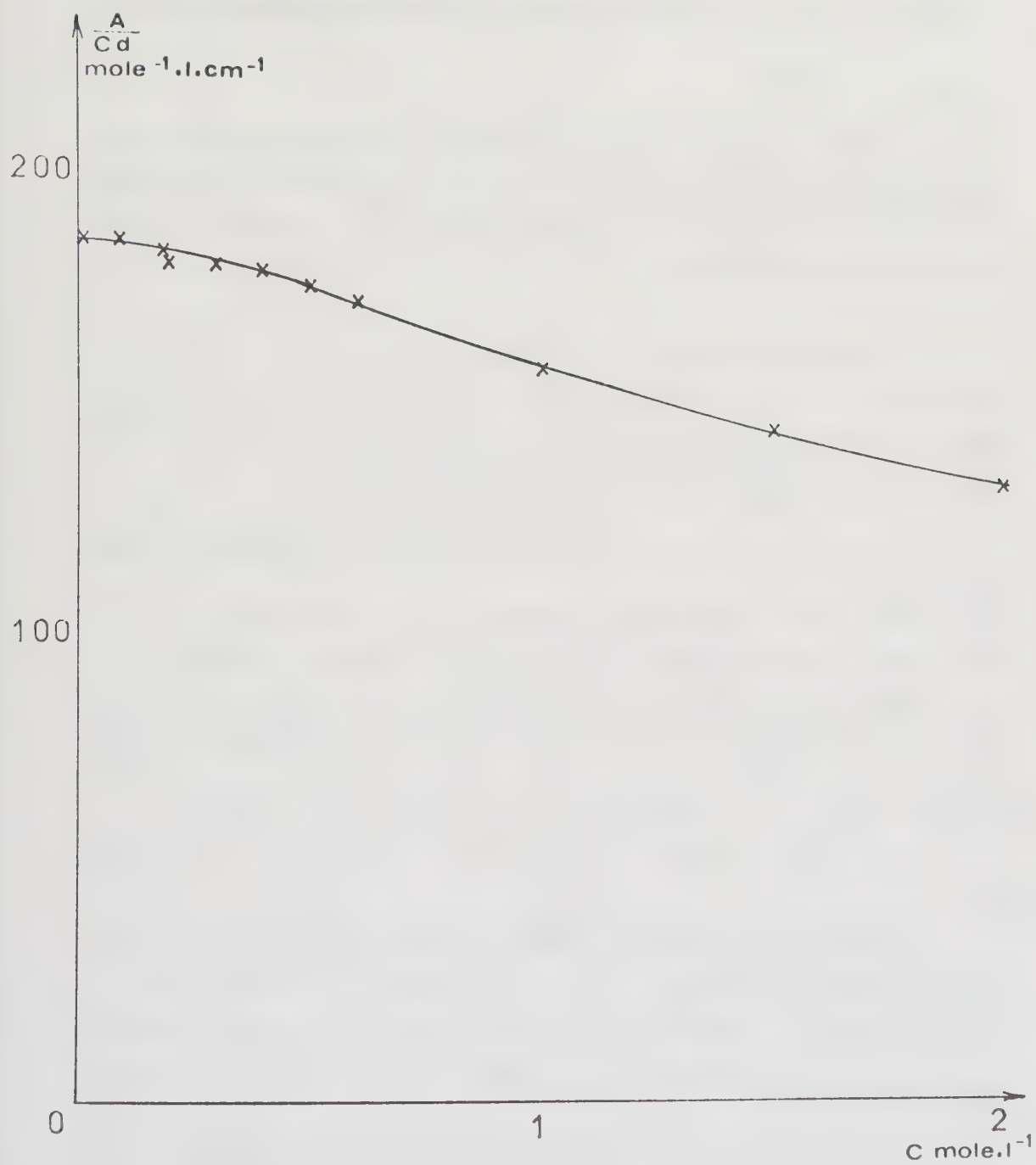


Fig. 10.— Autoassociation de l'heptyne-1 dans CCl_4 .

II - DEUXIEME METHODE DE DETERMINATION DES CONSTANTES D'AUTOASSOCIATION.

1° - Exposé de la méthode.

La méthode générale n'étant pas applicable, nous avons eu recours au modèle d'association proposé par LAURANSAN et SAUMAGNE (95). Ces auteurs ont étudié l'autoassociation de la diphénylcétimine en utilisant la méthode de COGGESHALL et SAIER (96).

Ils envisagent la présence simultanée de dimères ouverts caractérisés par une constante K_D et de polymères représentés par une constante globale K . Tous les vibreurs ν_{XH} libres d'une part et ν_{XH} associés en dimères ouverts d'autre part sont supposés absorber à la même fréquence.

La concentration totale C_0 et la concentration en monomère C_M sont reliées par :

$$C_M^3 - \frac{2(K - K_D) + K^2 C_0}{K(K - K_D)} C_M^2 + \frac{1 + 2K C_0}{K(K - K_D)} C_M - \frac{C_0}{K(K - K_D)} = 0 \quad (1)$$

A une fréquence donnée, on peut écrire :

$$\frac{A_{(\nu)}}{d} = \epsilon_M C_M \frac{1 + (K_D - K) C_M}{1 - K \cdot C_M} + \epsilon_D K_D \frac{C_M^2}{(1 - K C_M)^2} \quad (2)$$

$$\text{avec } \left(\frac{d \epsilon_A}{d C_O} \right)_{C \rightarrow O} = \Theta = (\epsilon_D - \epsilon_M) K_D \quad (3)$$

ϵ_A étant le coefficient d'extinction molaire apparent $\frac{A_{(\nu)}}{d \cdot C_O}$.

ε_M est obtenu à partir des enregistrements effectués sur des solutions très diluées.

Pour un couple de valeurs arbitrairement choisies K et K_D , on calcule C_M pour diverses valeurs de C_O , puis on trace point par point la courbe $\frac{A_{(v)}}{d} = f(C_O)$. Lorsque cette courbe se superpose à la courbe expérimentale, les valeurs de K et K_D ainsi obtenues sont considérées comme répondant au problème posé.

2° - Résultats.

La courbe 11, par exemple, montre que pour l'heptyne -1, les valeurs $K = 0,6$ et $K_D = 0,1$ sont celles pour lesquelles les rapports $\frac{A_{(v)}}{d}$ correspondent le mieux aux valeurs expérimentales.

La détermination de ε_D constitue la principale source d'erreurs de cette méthode. D'après la relation (3) nous sommes amenés, comme pour la première méthode, à tracer la tangente à l'origine de la fonction $\frac{A_v}{d \cdot C_O} = f(C_O)$.

Cependant, pour l'heptyne -1, les diagrammes 12 et 13 nous indiquent que ε_D est voisin de 30.

La valeur correspondante de la pente θ est égale à -15,5.

En reprenant la relation $-K_2 \varepsilon_1 = \theta$, formellement valable à concentration nulle, le calcul de K_2 par la première méthode donne $K_2 = 0,084$, résultat conforme à celui obtenu par la méthode de Lauransan.

Compte tenu de cette remarque, signalons que K_D est déterminé à 0,02 et K à 0,1 près.

Pour les autres alcynes -1 étudiés, le tableau XXXIII récapitule les résultats obtenus.

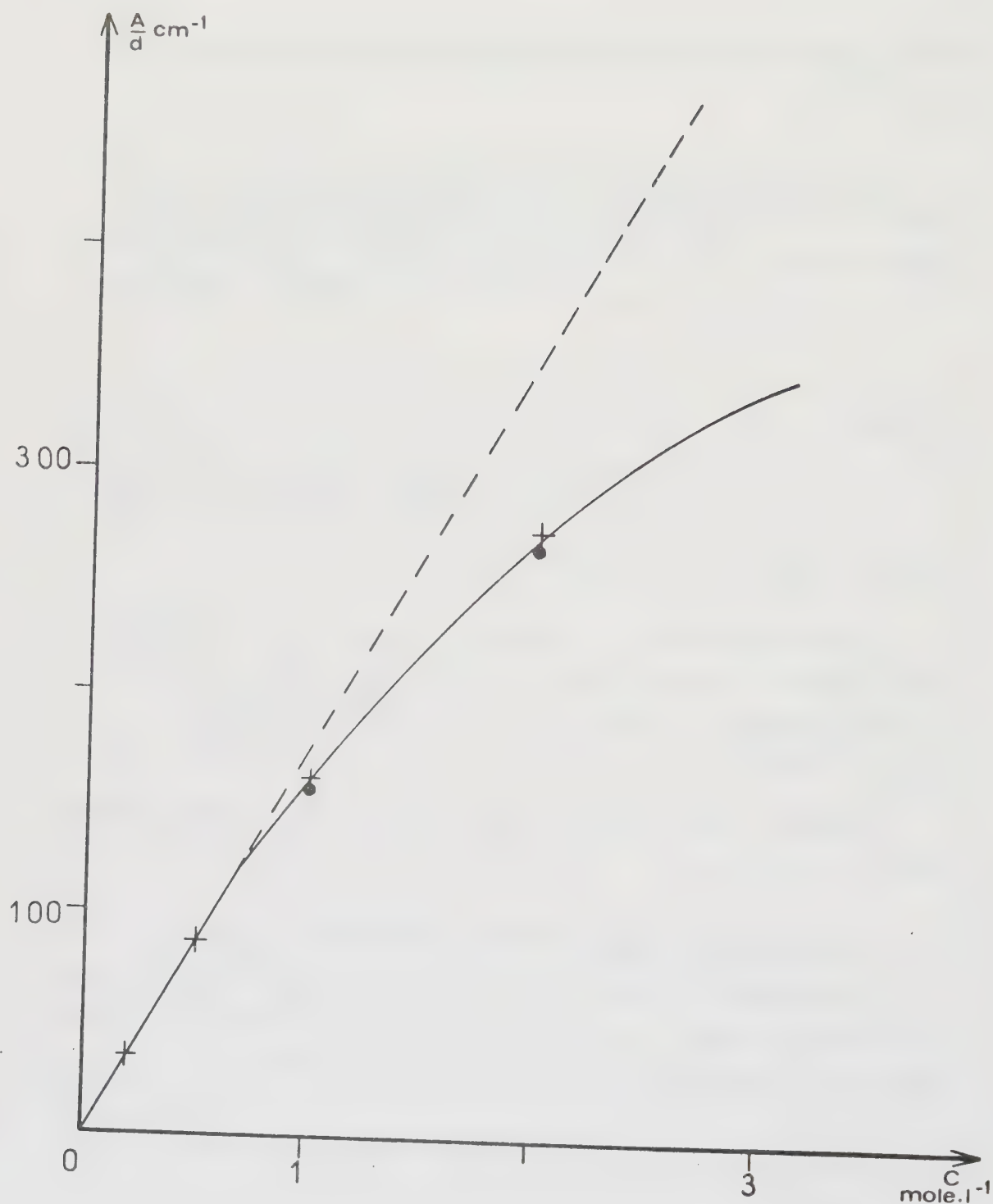


Fig. 11. — Détermination de K et K_D par la méthode de Lauransan et Saumagne
 + $K = 0,5$ $K_D = 0,1$
 • $K = 0,5$ $K_D = 0,2$
 Ligne en trait plein $K = 0,6$ $K_D = 0,1$.

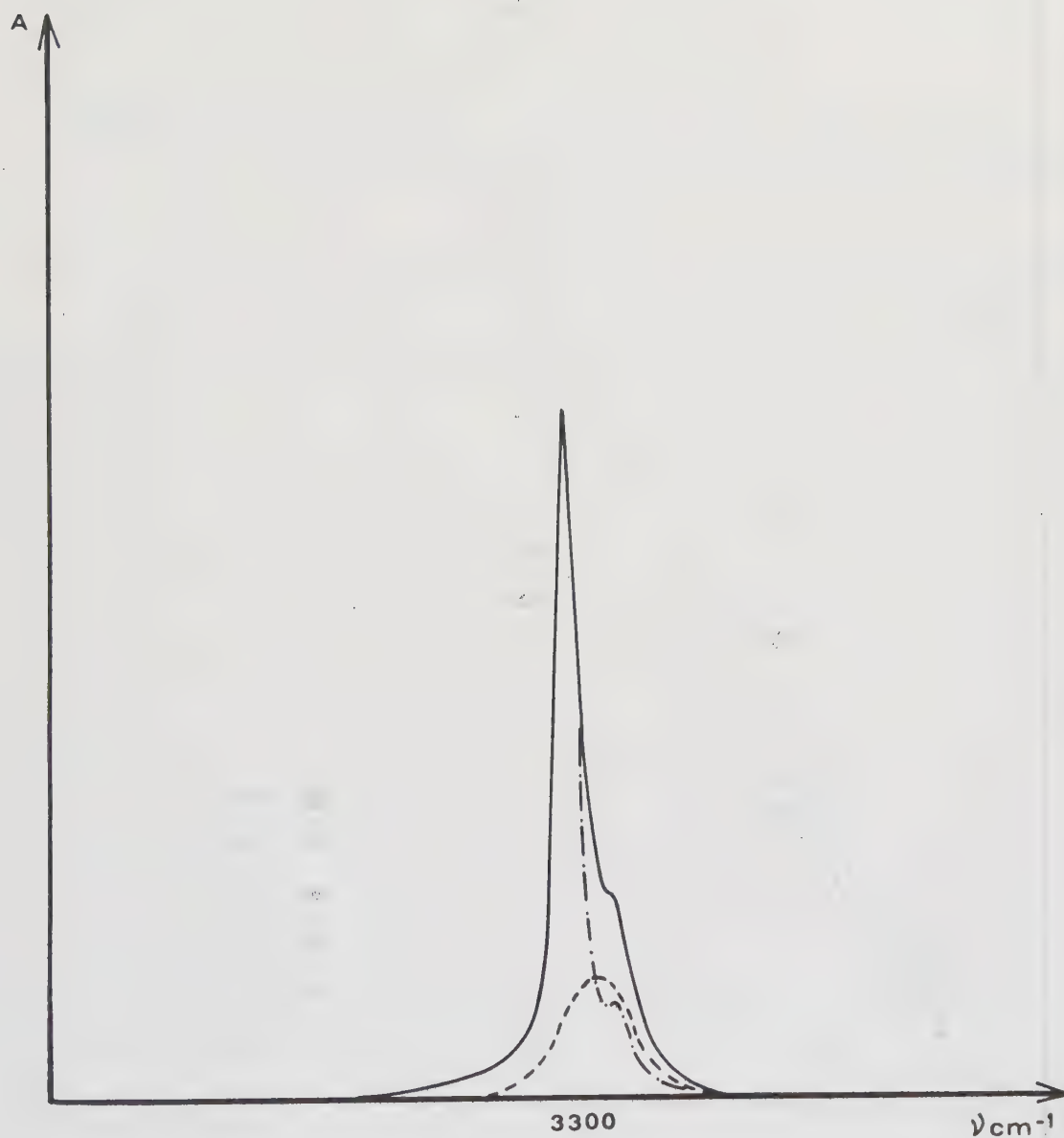


Fig. 12.— Bande ν_{CH} pour l'heptyne-1 : — 3 moles l^{-1}
 .—.—. 0,1 mole l^{-1} ----- bande de vibreur associé obtenue
 par décomposition graphique.

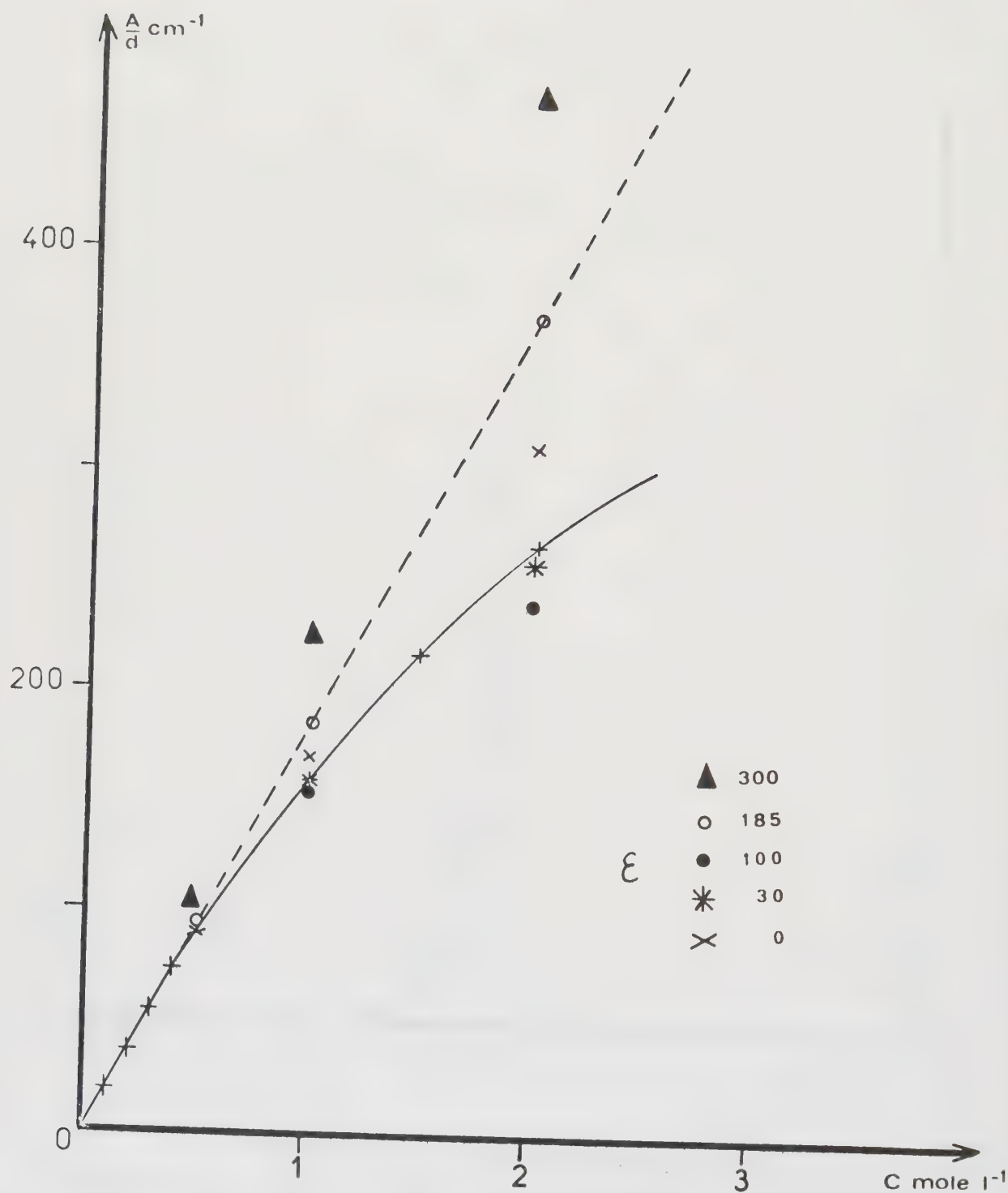


Fig. 13.- Valeur de $\frac{A}{d}$ de l'heptyne-1 en fonction de diverses valeurs de ϵ_D pour $\epsilon_M = 185$ ($K = 0,6$ et $K_D = 0,1$).

– TABLEAU XXXIII –

Constantes de dimérisation K_2 et de polymérisation K des alcynes - 1
déterminées par la méthode de Lauransan et
Saumagne.

Alcyne - 1	K_2 l.mole ⁻¹	K l.mole ⁻¹	ϵ l.mole ⁻¹ cm ⁻¹	Acidité B H W	$\Delta\nu$ OH du phénol cm ⁻¹
NC C $\equiv$ CH	1,33		315	2,32	100 *
NC $\equiv$ CD	0,32		100	1,48	
ClCH ₂ C $\equiv$ CH	0,2	0,6	170	1,30	35
(CH ₃) ₂ Cl C $\equiv$ CH	0,2	0,6	182	1,20	38
BrCH ₂ C $\equiv$ CH	0,075	0,6	182	1,32	35
Heptyne 1	0,1	0,6	185	1	90
(CH ₃) ₃ CC $\equiv$ CH	0,1	0,4	152	1	93
(CH ₃) ₃ Si C $\equiv$ CH	0,2	0,5	135	1,15	83
(CH ₃) ₂ C-C $\equiv$ CH OCH ₃	0,15	0,6	135		
C ₆ H ₅ C $\equiv$ CH	0,05	0,5	125	1,26	

* Le site de fixation du proton est le groupement CN.

L'étude de l'autoassociation du bromure de propargyle a été effectuée dans plusieurs solvants : CCl_4 , CS_2 et l'heptane.

Pour les deux premiers, les différences sont du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales. $K_D = 0,07$ et $K = 0,5 \text{ l. mole}^{-1}$.

Dans l'heptane, solvant considéré comme le plus apolaire, l'autoassociation est plus importante : $K_D = 0,2$ et $K = 0,6 \text{ l. mole}^{-1}$.

Les écarts observés sont attribués à de faibles interactions soluté-solvant qui diminuent l'autoassociation des alcynes -1.

ABELLO (97) a également observé l'influence du milieu durant l'étude de l'autoassociation de l'aniline et de la N-méthylaniline où les constantes de polymérisation augmentent en passant du benzène au CCl_4 , puis au cyclohexane.

3° - Discussion.

La méthode de Lauransan et Saumagne appliquée aux alcynes -1 du type $\text{R C} \equiv \text{CH}$, où R est un groupement peu polaire, conduit à une représentation graphique satisfaisante de l'autoassociation.

En-dessous de $0,1 \text{ mole l}^{-1}$, il n'y aurait pratiquement que des monomères. De $0,1$ à $0,3 \text{ mole l}^{-1}$ il y aurait coexistence de monomères et de dimères ouverts. Au-delà, les alcynes -1 existeraient sous forme de monomères en équilibre avec des polymères ouverts d'ordre supérieur.

La méthode de détermination des constantes d'équilibre mise au point au laboratoire et qui donne les valeurs des constantes de dimérisation et de trimérisation n'est applicable que pour les constantes de l'ordre de 1 mole^{-1} . l, comme celles observées dans le cas du propyne nitrile (15).

Remarquons que le choix d'un modèle différent aurait peut-être pu conduire à des résultats favorables à une autre structure des molécules associées, comme le signale en particulier DOS SANTOS (98).

En effet, la structure des dimères continue à faire l'objet de controverses (99).

On peut envisager évidemment la formation de dimères cycliques ; malheureusement, la technique infrarouge ne permet pas de distinguer entre les dimères ouverts et fermés en se limitant à l'étude d'un seul type de vibrateur. Il est vrai que leur formation est moins probable en structure fermée qu'en structure ouverte.

L'examen du tableau XXXIII nous montre que lorsque l'acidité du groupement CH acétylénique devient supérieure à celle de l'heptyne-1, l'autoassociation augmente dans des proportions appréciables.

Les halogénures de propargyle, tout en étant plus acides que l'heptyne-1 n'ont pas une plus grande tendance à former des polymères. Comme le site accepteur du proton est probablement l'atome d'halogène, il n'est pas possible de vérifier la modification du caractère basique de la triple liaison acétylénique.

Le bromure de propargyle restant davantage sous forme de monomère que le chlorure, il n'est pas impossible qu'un effet stérique diminue l'autoassociation. Cet effet est particulièrement bien marqué en passant du diméthyl-3,3 butyne-1 à l'heptyne-1, les deux composés ayant des acidités et des basicités voisines.

Dans le cas du phényl acétylène, malgré une forte acidité de la liaison CH, l'autoassociation est faible car la conjugaison entre la triple liaison et les électrons π du cycle aromatique délocalise les électrons diminuant la basicité de ce composé pour lequel il est difficile de préciser le site de fixation du proton.

En conclusion, l'autoassociation des alcynes -1 est représentée de façon satisfaisante par le modèle de Lauransan et Saumagne. Les constantes de dimérisation varient entre 0,05 et 0,2 l. mole⁻¹ et celles de polymérisation entre 0,4 et 0,6 l. mole⁻¹. Dans les solutions moins concentrées que 0,1 mole l⁻¹, l'alcyne -1 est pratiquement uniquement sous forme de monomère.

■■■■■■■

CHAPITRE I I

AUTOASSOCIATION DES ALCOOLS ACETYLENIQUES.

L'autoassociation des alcynes -1 étant faible, nous nous sommes proposé d'étudier le comportement autoassociatif du méthyl -2 butyne -3 ol. 2

$(\text{CH}_3)_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{C} \equiv \text{CH}$. Ce composé possède deux sites donneurs :

- les protons acétylénique et hydroxylique

et deux sites accepteurs :

- l'oxygène et la triple liaison.

Afin de différencier les associations possibles, nous avons examiné à titre comparatif le comportement de l'alcool saturé correspondant, le méthyl -2 butanol -2 $(\text{CH}_3)_2 \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CH}_2 \text{CH}_3$ qui ne possède qu'un site donneur et un site accepteur et celui de l'éther $(\text{CH}_3)_2 \underset{\text{OCH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{C} \equiv \text{CH}$ (méthyl -2 méthoxy -2 butyne -3).

I - ETUDE QUALITATIVE.

D'une façon générale, un groupement hydroxyle alcoolique présente trois bandes d'absorption dans la zone des vibrations de valence ν_{OH} .

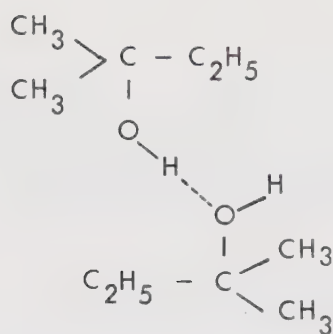
- Une bande fine située vers 3600 cm^{-1} que l'on attribue à la vibration fondamentale de valence ν_{OH} du monomère ainsi qu'au vibreur libre des dimères ouverts et des polymères.

- Une bande large vers 3500 cm^{-1} attribuée aux dimères fermés.
- Une bande très large à fréquence plus basse due aux polymères.

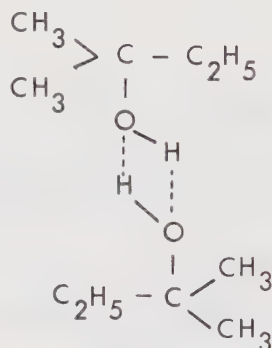
1° - Le méthyl-2 butanol-2.

Pour cet alcool en solution apolaire, on peut prévoir a priori les entités suivantes :

- a) des molécules d'alcool libre, c'est-à-dire sous forme de monomère
- b) des dimères ouverts (1) ou fermés (2)



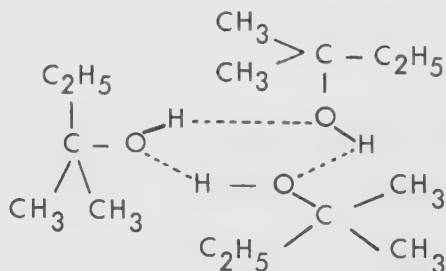
(1)



(2)

L'existence de dimères cycliques est controversée ; rejetée par les uns (100) (101) (102) (96), elle est admise par d'autres (103), tandis que certains admettent la présence simultanée des deux types de dimères (104) (105).

- c) des trimères cycliques dont la représentation la plus probable est celle d'un hexagone irrégulier, ce qui respecte l'hybridation de l'oxygène



d) des polymères fermés d'ordre supérieur à 3.

L'existence de liaisons d'hydrogène linéaire assurant la fermeture du cycle est plus probable que dans le cas des trimères, ce qui leur confère une plus grande stabilité.

e) des polymères ouverts d'ordre supérieur ou égal à 3.

Sur les spectres on observe à côté de la bande ν_{OH} libre située à 3614 cm^{-1} dans CCl_4 une seconde bande qui apparaît vers 3500 cm^{-1} dès que la concentration atteint $0,015\text{ mole l}^{-1}$. Son intensité augmente avec la concentration en alcool. Il est généralement admis (101) que l'autoassociation des alcools en solution très diluée se limite à la formation de dimères ; nous attribuons donc cette bande au dimère.

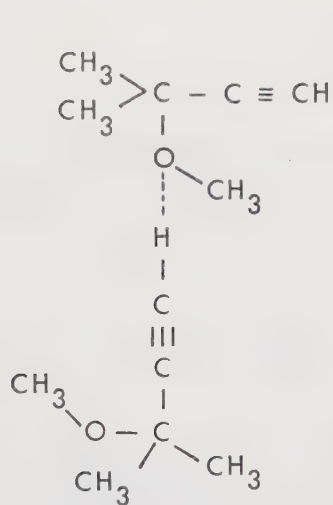
La concentration augmentant, la bande du dimère devient dissymétrique et un nouveau massif large apparaît ; on l'attribue à la formation de polymères. Son maximum se situe vers 3375 cm^{-1} .

En résumé, on observe :

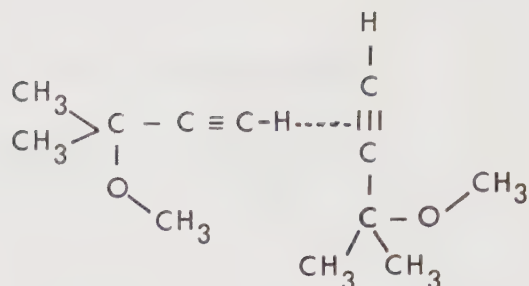
Absorption - du monomère à 3614 cm^{-1}
 - du dimère à 3490 cm^{-1}
 - des polymères vers 3375 cm^{-1} .

2° - Le méthyl - 2 méthoxy - 2 butyne - 3 .

La présence de deux sites accepteurs (oxygène et triple liaison) sollicitant l'hydrogène acétylénique permet a priori de proposer deux structures de dimères ouverts :



(1)

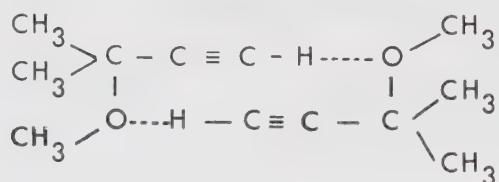


(2)

La structure (1) est sans doute plus probable que la structure (2), l'oxygène étant plus basique que la triple liaison ; de plus, cette basicité est renforcée par l'effet inductif donneur du groupement méthyle en α .

L'existence de dimères et de trimères fermés par des liaisons d'hydrogène entre les électrons π de la triple liaison et les hydrogènes acétyléniques est peu probable en raison de la linéarité du groupement éthyne $-\text{C} \equiv \text{CH}$.

Par contre, l'existence de dimères cycliques mixtes où les deux vibreurs $\equiv \text{C}-\text{H}$ sont perturbés identiquement est à envisager



Les arguments qui plaident en faveur de la présence de ce dimère sont les suivants :

- La linéarité des deux liaisons d'hydrogène, modifiant peu l'hybridation des orbitales de l'oxygène.

- L'antiparallélisme des dipôles $-C \equiv \bar{C} - \overset{+}{H}$.
- La possibilité d'une attraction entre la triple liaison d'une molécule et l'hydrogène acétylénique de l'autre.

La présence de polymères ouverts d'ordre supérieur à deux est également à envisager.

Le spectre infrarouge de ce composé présente, à 3307 cm^{-1} , une bande fine et intense attribuée au vibreur ν_{CH} libre des monomères. La bande due à une transition chaude, déjà signalée pour les alcynes -1, masque probablement l'apparition de la bande ν_{CH} associée qui ne devient perceptible qu'à partir d'une concentration avoisinant $0,3\text{ mole}^{-1}\text{ l}$.

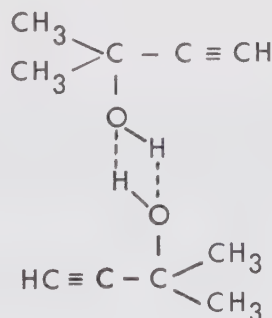
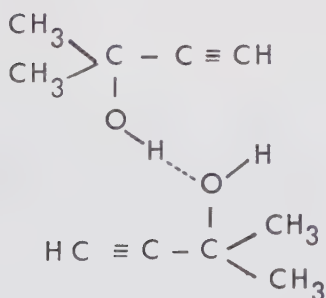
Jusqu'à une concentration de 1 mole l^{-1} , il n'apparaît qu'une seule bande associée dont le maximum est approximativement à 3260 cm^{-1} ; conformément à l'étude précédente du vibreur ν_{CH} , on peut l'attribuer à la vibration CH du lien d'hydrogène $CH \dots O$.

3° - Le méthyl - 2 - butyne - 3 ol - 2.

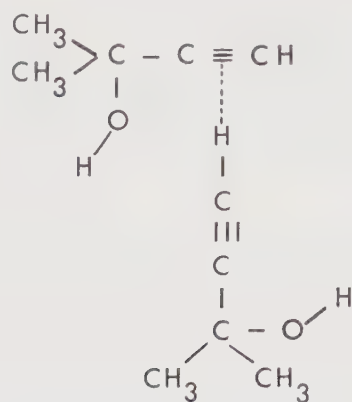
Pour ce composé, on peut envisager la présence des

- a) monomères,
- b) dimères

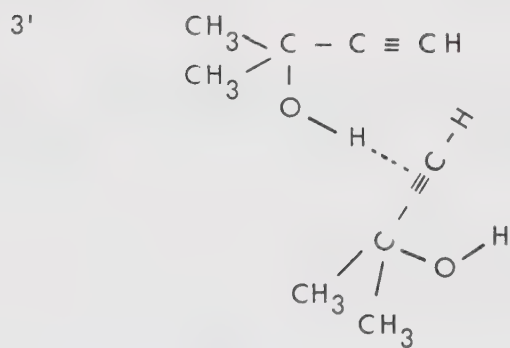
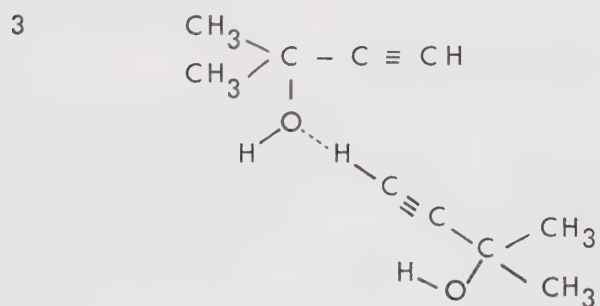
de type 1 entre groupements hydroxyles



(de type 2 entre groupements éthyndyles)



de type mixte entre groupements hydroxyle et éthyndyle (3 et 3')



Le caractère faiblement basique de la triple liaison rend problématique la stabilité relative des liaisons d'hydrogène intervenant dans les dimères de type 2 et 3'.

c) Aux concentrations inférieures à 10^{-2} mole l^{-1} les bandes libres ν_{OH} à 3608 cm^{-1} et $\nu_{\equiv CH}$ à 3307 cm^{-1} sont seules présentes sur le spectre de ce composé enregistré dans CCl_4 . La bande ν_{CH} présente toujours du côté des bas nombres d'onde la manifestation de la transition chaude.

A partir de $0,03$ mole l^{-1} apparaît une bande large centrée à 3480 cm^{-1} . Le déplacement par rapport à la bande libre (128 cm^{-1}) nous permet de l'attribuer à l'absorption des vibreurs OH associés dans les dimères.

Vers $0,15$ mole l^{-1} la bande du dimère cesse d'être symétrique du côté des bas nombres d'onde. L'apparition du massif des polymères en est la cause. La présence de la bande ν_{CH} rend impossible le pointage précis du maximum de ce massif. Par analogie avec les cas précédents, on peut le situer vers 3370 cm^{-1} .

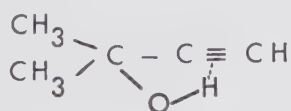
La bande ν_{CH} associée n'est pas apparente sur ces spectres à cause du recouvrement par le massif des vibreurs OH associés des polymères.

Signalons l'absence de la bande d'absorption des vibreurs OH fixés sur les électrons π du groupement éthyne.

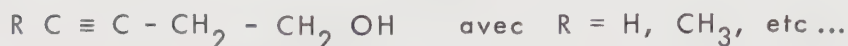
Par contre, cette bande apparaît dans le spectre de l'alcyne disubstitué, le méthyl -2 pentyne-3 ol 2 $(CH_3)_2 \underset{\substack{| \\ OH}}{C} - C \equiv C CH_3$ où la triple liaison voit sa basicité s'accroître par substitution de l'hydrogène acétylénique par un radical méthyle, comme nous l'avons montré dans la première partie.

Remarque

Pour l'alcool acétylénique, une liaison d'hydrogène intramoléculaire entre l'hydrogène hydroxylique et les électrons π de la triple liaison pourrait être envisagée.



Une telle liaison a été mise en évidence, spectroscopiquement, par MOLL (106) dans les alcools acétyléniques de la série



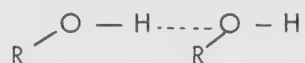
Dans le cas présent, l'existence d'une telle chélation est peu probable étant donné la rigidité de la molécule. De plus, sur les spectres infrarouges des solutions diluées de méthyl-2 butyne-3 ol 2 dans le tétrachlorure de carbone, les bandes attribuées aux vibreurs ν_{OH} ou ν_{CH} associés disparaissent complètement lorsque la concentration de la solution tend vers 0, confirmant la non existence des chelates.

II - ETUDE QUANTITATIVE.

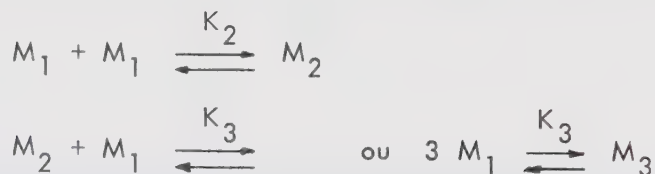
1° - Méthodes de calcul des constantes d'autoassociation.

a) Méthode du laboratoire (hypothèse du dimère ouvert).

L'autoassociation d'un alcool saturé $R-OH$ ne peut se faire que par l'intermédiaire des groupements hydroxyles. N'ayant qu'un seul site donneur et un seul site accepteur, dans l'hypothèse de la formation d'un dimère à structure ouverte



l'autoassociation peut être décrite par les équilibres suivants :



C_1 , C_2 et C_3 étant les concentrations en monomère, dimère et trimère à l'équilibre, nous avons :

$$\begin{array}{l} C_2 = K_2 C_1^2 \\ C_3 = K_3 C_1^3 \end{array}$$

Si C_t est la concentration molaire totale en donneur M_1
et C_l celle en vibreur OH libre :

$$\begin{aligned} C_t &= C_l + 2C_2 + 3C_3 + \dots \\ &= C_l + 2K_2 C_l^2 + 3K_3 C_l^3 \end{aligned}$$

$$C_l = C_l + K_2 C_l^2 + K_3 C_l^3 + \dots$$

L'inversion de la série exprimant C_t en fonction de C_l donne :

$$C_l = C_t - 2K_2 C_t^2 + (8K_2^2 - 3K_3) C_t^3 + \dots$$

d'où

$$C_l = C_t - K_2 C_t^2 + 2(2K_2^2 - K_3) C_t^3 + \dots$$

D'autre part :

$$A_t(\nu) - A_o(\nu) = A_l(\nu) + A_p(\nu)$$

A_t : absorbance totale

A_l : absorbance due au vibreur OH libre

A_p : absorbance due au vibreur OH perturbé

A_o : absorbance due au fond continu.

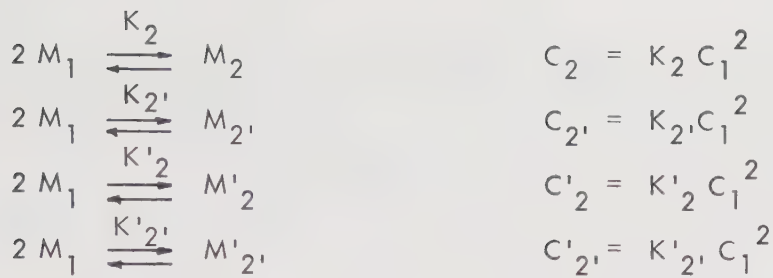
$$\frac{A_t(\nu) - A_o(\nu)}{d} = \epsilon_l(\nu) C_l + \epsilon_p(\nu) C_p$$

ϵ_l : coefficient molaire d'extinction correspondant au vibreur OH libre

ϵ_p : " " " " " " OH perturbé

d : épaisseur du milieu absorbant.

Si on trace la courbe $\frac{A_l(\nu_{OH})}{d \cdot C_t}$ en fonction de C_t , de l'extrapolation à $C_t = 0$, l'ordonnée à l'origine permet de déterminer $\epsilon_l(\nu_{OH})$ et la pente à



$$\begin{aligned}
 C_t &= C_1 + 2 (C_1 + C_{2'} + C'_2 + C'_{2'}) \\
 &= C_1 + 2C_1^2 (K_2 + K_{2'} + K'_2 + K'_{2'})
 \end{aligned}$$

qui devient, en se limitant au terme en C_t^2 :

$$\begin{aligned}
 C_1 &= C_t - 2 C_t^2 (K_2 + K_{2'} + K'_2 + K'_{2'}) \\
 C_2 &= K_2 C_t^2 & C'_2 &= K'_2 C_t^2 \\
 C_{2'} &= K_{2'} C_t^2 & C'_{2'} &= K'_{2'} C_t^2
 \end{aligned}$$

Etude du vibreur libre ν_{OH}

La concentration en "vibreur OH libre" s'écrit :

$$C_l = C_1 + C_2 + C_{2'} + 2C'_2 + 2C'_{2'}$$

soit, par rapport à C_t :

$$C_l = C_t - (K_2 + K_{2'}) C_t^2$$

$$\frac{A_l(\nu_{OH})}{d} = \epsilon_l(\nu_{OH}) \left[C_t - (K_2 + K_{2'}) C_t^2 \right]$$

$$\text{ou } \frac{A_l(\nu_{OH})}{d \cdot C_t} = \epsilon_l(\nu_{OH}) \left[1 - (K_2 + K_{2'}) C_t \right]$$

La courbe $\frac{A_l(\nu_{OH})}{d \cdot C_t}$ est tracée pour le nombre d'onde correspondant au maximum d'absorption du vibreur ou libre et extrapolée à $C_t = 0$:

- l'ordonnée à l'origine est égale à $\epsilon_l(\nu_{OH})$ coefficient molaire d'extinction du vibreur ν_{OH} libre ;

- la pente fournit $-\epsilon_l(\nu_{OH})(K_2 + K_{2'})$

d'où $K_2 + K_{2'}$

Etude du vibreur libre ν_{CH}

De façon analogue, on utilisera l'équation

$$\frac{A_l(\nu_{CH})}{d \cdot C_t} = \epsilon_l(\nu_{CH}) \left[1 - (K'_2 + K'_{2'}) C_t \right]$$

comme précédemment, par extrapolation à l'origine l'ordonnée donne $\epsilon_l(\nu_{CH})$ et la pente $(K'_2 + K'_{2'})$

b) Méthode de Pineau (Hypothèse de dimères fermés)

PINEAU (107) établit que la fonction

$$\frac{x}{A/d} = f(A/d)$$

x : fraction molaire du soluté

A : absorbance correspondant au vibreur libre étudié

d : épaisseur de la cellule en cm

sera représentée par une droite s'il n'y a que des dimères fermés. Cette droite est représentée par la relation

$$\frac{x}{A/d} = \frac{1}{E} + \frac{2K}{E^2} \frac{A}{d}$$

où $K = \frac{x_2}{x_1^2}$ x_1 et x_2 étant les fractions molaires en monomères et dimères à l'équilibre.

E est la limite de $\frac{A}{x \cdot d}$ quand x tend vers 0.

Dans le domaine des faibles concentrations où la concentration molaire est proportionnelle à la fraction molaire x , on peut écrire :

$$\frac{C}{A/d} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{2K}{\varepsilon^2} \cdot \frac{A}{d}$$

$$\text{avec } K = \frac{C_2}{C_1^2} \text{ et } \varepsilon = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{A}{cd}$$

Il semble que la linéarité de la courbe ne prouve pas que la dimérisation soit uniquement cyclique ; en effet, l'aspect mathématique de l'équation précédente peut être modifié :

$$\frac{2K}{\varepsilon^2} \frac{A}{d} = \frac{C}{A/d} - \frac{1}{\varepsilon} = \frac{Cd}{A} - \frac{1}{\varepsilon}$$

$$\frac{A}{d} = \frac{\varepsilon^2}{2K} \left(\frac{Cd}{A} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \text{ d'où } A = \frac{\varepsilon^2 d^2}{2K} \left(\frac{C}{A} - \frac{\varepsilon d}{2K} \right)$$

Cette relation fut établie par HAMMAKER (108) pour étudier l'autoassociation des acides carboxyliques. Cet auteur remarque que la linéarité de la courbe $A = f\left(\frac{C}{A}\right)$, d restant fixe, n'est pas une preuve de la présence exclusive de dimères fermés. Un mélange de dimères linéaires et cycliques conduit également à une représentation linéaire de $A = f\left(\frac{C}{A}\right)$, même si la proportion du premier type de dimères est élevée.

2° - Résultats du calcul des constantes d'autoassociation.

a) Cas du méthyl-2 butanol - 2

Le tableau XXXIV rassemble les résultats expérimentaux.

Les courbes 14 et 15, assimilées à des droites, illustrent respectivement la variation de $\frac{A I(y OH)}{d \cdot C_t}$ (1ère méthode) et de $\frac{C}{A/d} = f\left(\frac{A}{d}\right)$ (2e méthode).

- TABLEAU XXXIV -
 Autoassociation de $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Solvant CCl_4 .

C_t mole. l ⁻¹	d	$C_d \cdot 10^{-3}$	A_{OH}	A/C_d	A/d	$\frac{C}{A/d} \cdot 10^2$
0,0094	0,55	5,145	0,2222	43,11	0,404	2,319
0,01389	0,55	7,643	0,3283	42,95	0,5969	2,328
0,0204	0,441	8,99	0,3808	42,26	0,8636	2,3625
0,0308	0,29165	8,99	0,3761	41,80	1,2895	2,393
0,0409	0,22	8,99	0,3713	41,25	1,6868	2,425
0,0505	0,17825	8,99	0,36755	40,84	2,062	2,448
0,06	0,1499	8,99	0,3649	40,55	2,4343	2,466
0,0702	0,1282	8,99	0,3588	39,87	2,7987	2,508
0,0818	0,10995	8,99	0,3527	39,20	3,2078	2,551
0,0922	0,0976	9,00	0,3527	39,17	3,6137	2,552
0,1036	0,09	9,33	0,3619	38,78	4,0212	2,578
0,1534	0,05865	9,00	0,3312	36,80	5,467	2,718
0,201	0,04475	8,99	0,3112	34,59	6,9542	2,891

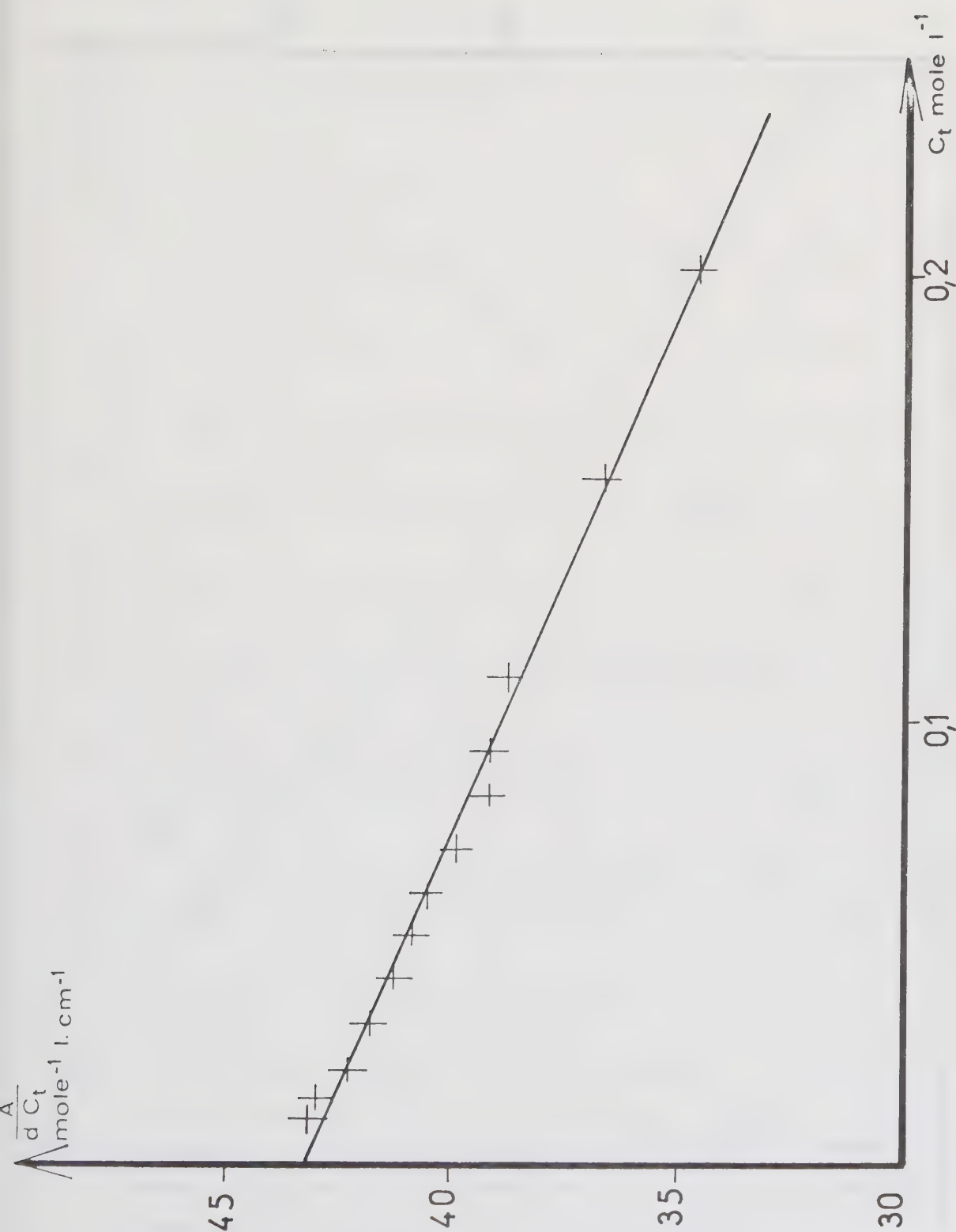


Fig. 14.- Autoassociation du méthyl-2 butanol -2. Solvant CCl_4 .

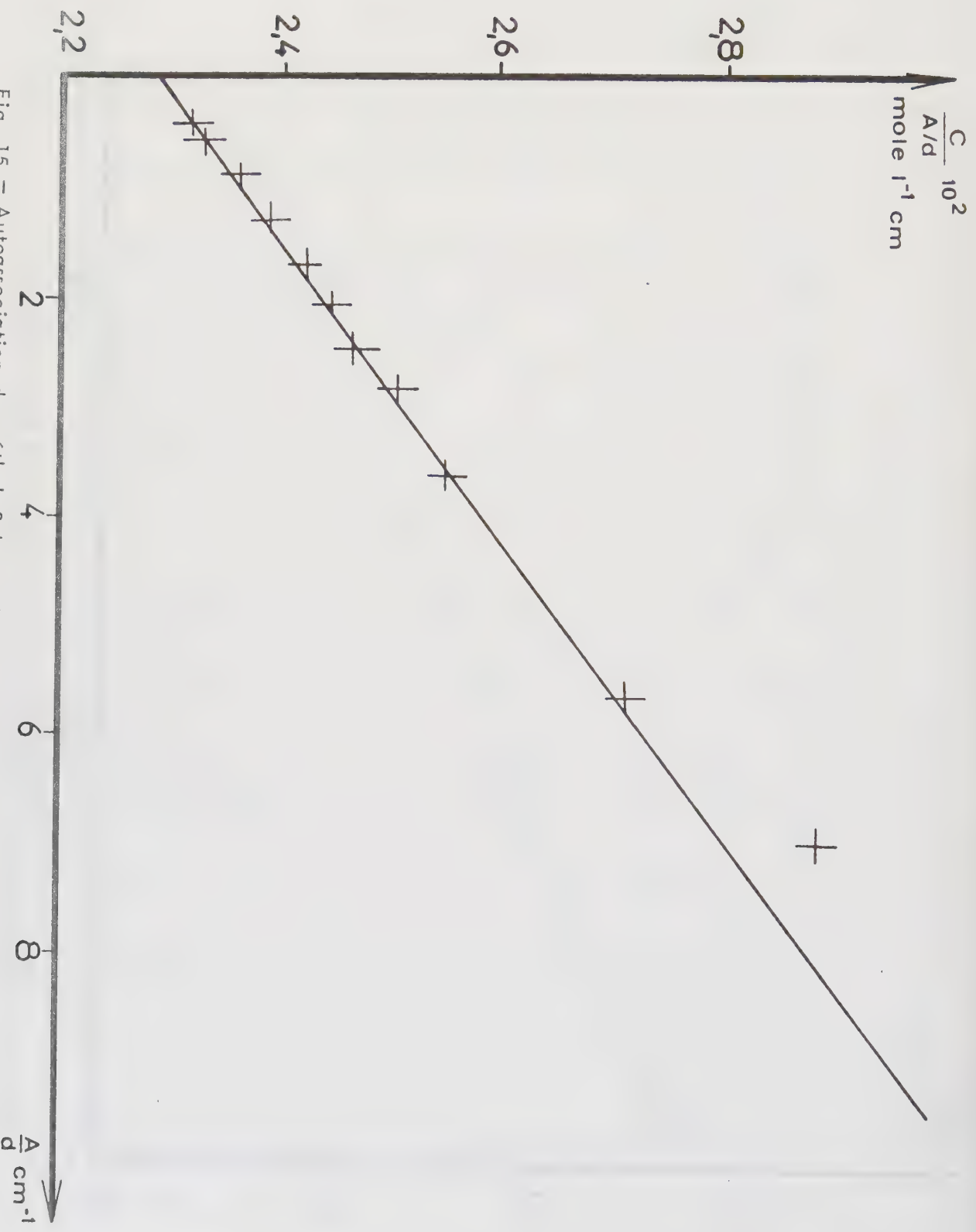


Fig. 15. — Autoassociation du méthyl-2 butanol-2. Solvant CCl_4 .

L'extrapolation à $C_t = 0$ de la courbe 14 donne :

$\epsilon_0 = 43,2 \pm 0,2 \text{ mole}^{-1} \text{ l. cm}^{-1}$. La pente de la droite égale à $-43 \pm 1,3$ conduit à une valeur de $K_2 = 0,995 \pm 0,033 \text{ l. mole}^{-1}$.

A partir du diagramme 15, on obtient :

$$\frac{1}{\epsilon} = 2,29 \cdot 10^{-2} \pm 0,006 \cdot 10^{-2} \text{ mole l}^{-1} \text{ cm}$$

$$\text{pente: } 0,074 \cdot 10^{-2} \pm 0,003 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{d'où } K = 0,705 \pm 0,032 \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$$

b) Cas du méthyl -2 méthoxy -2 butyne -3 (Tableau XXXV)

La figure 16 représente la variation de : $\frac{A_l(\nu_{CH})}{d. C_t} = f(C_t)$.

La situation est exactement celle des alcynes -1 étudiés au chapitre I.

En utilisant la méthode du laboratoire et en prenant $134,4 \text{ l cm}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ pour ϵ_0 , nous obtenons $(K'_2 + K'_{2'}) = 0,276 \pm 0,009 \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$

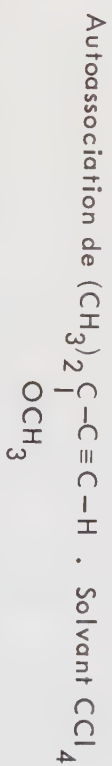
Par la méthode de Pineau, la figure 17 permet de calculer $\frac{1}{\epsilon}$. En prenant $\frac{1}{\epsilon} = 0,744 \cdot 10^{-2} \text{ mole l}^{-1} \text{ cm}$, nous obtenons $K = 0,211 \pm 0,007 \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$

Rappelons que par la méthode de Lauransan et Saumagne, nous avons obtenu (Tableau XXXIII) les valeurs $K_2 = 0,15 \text{ mole}^{-1} \text{ l}$ et $K = 0,6 \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$

c) Cas du méthyl -2 butyne -3 ol -2

L'étude de l'autoassociation a porté uniquement sur le vibreur ν_{OH} libre. En effet, la position défavorable de la bande ν_{CH} libre dans la zone de forte absorption des vibreurs OH perturbés des polymères rend impossible toute décomposition graphique et ne nous a pas permis le calcul de la somme $(K'_2 + K'_{2'})$ (constantes relatives à l'association de l'hydrogène acétylénique avec les électrons π de la triple liaison et avec l'oxygène du groupement hydroxyle).

- TABLEAU XXXV -



C mole. l ⁻¹	d cm	Cd. 10 ³	A ≡CH	A / Cd	A / d	$\frac{C}{A/d} \cdot 10^2$
0,1011	0,0248	2,509	0,3372	134,37	13,596	0,743
0,2023	0,0124	2,509	0,3370	134,3	27,177	0,744
0,2045	0,0053	1,084	0,1461	134,75	27,566	0,742
0,3004	0,00835	2,5085	0,3366	134,18	40,31	0,745
0,363	0,0053	1,924	0,2571	133,6	48,51	0,748
0,4025	-	2,1335	0,2797	131,1	52,77	0,763
0,4525	-	2,3982	0,3069	127,97	57,9	0,7814
0,4989	-	2,644	0,3369	127,4	63,56	0,785
0,5672	-	3,006	0,3762	125,14	70,98	0,799
0,6031	-	3,1965	0,3944	123,4	74,41	0,8104
0,7023	-	3,722	0,4453	119,6	84,02	0,836
0,811	-	4,2983	0,5011	116,58	94,55	0,8577
1,003	-	5,3159	0,592	111,36		

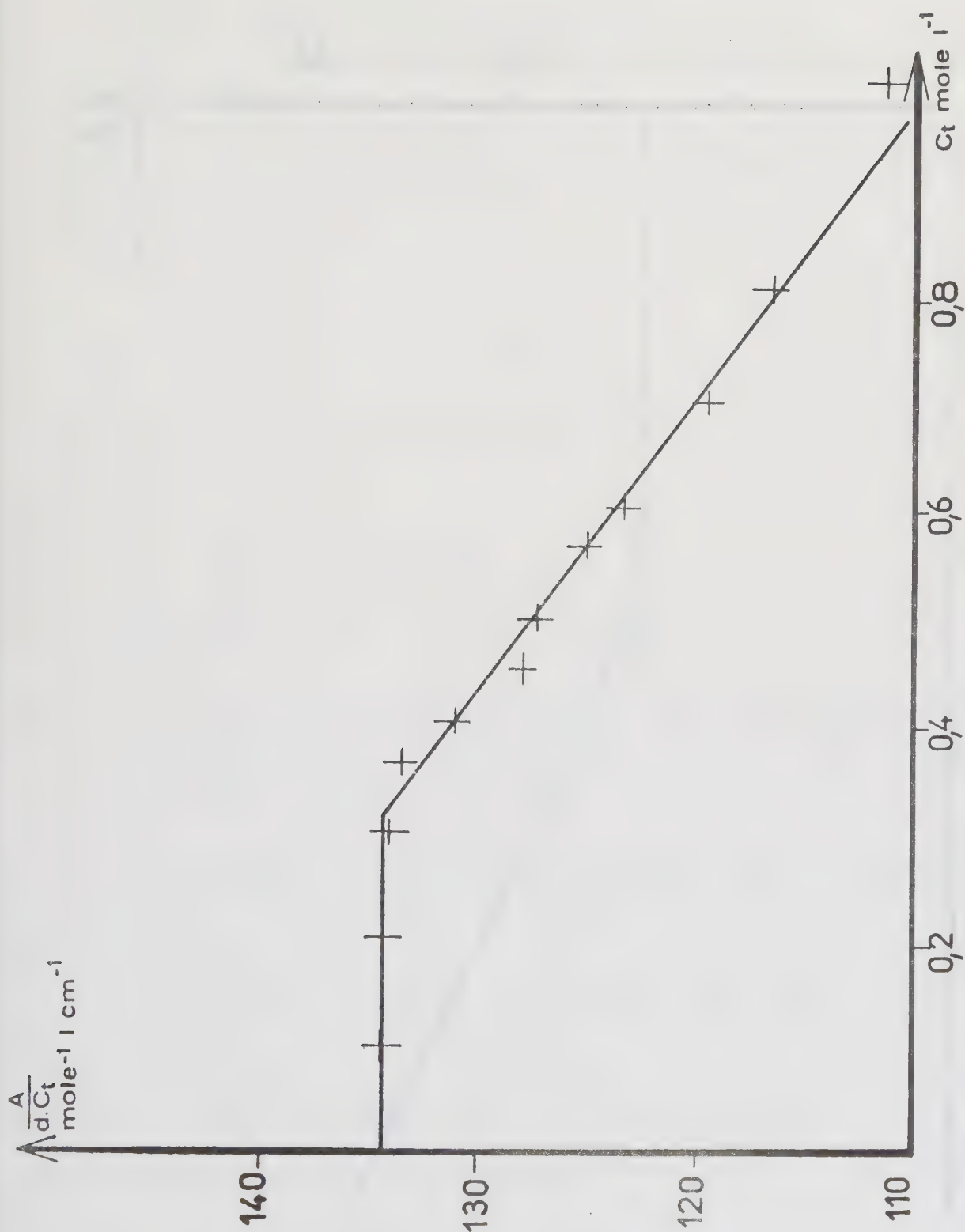


Fig. 16.— Autoassociation du méthyl-2 méthoxy-2 butyne -3

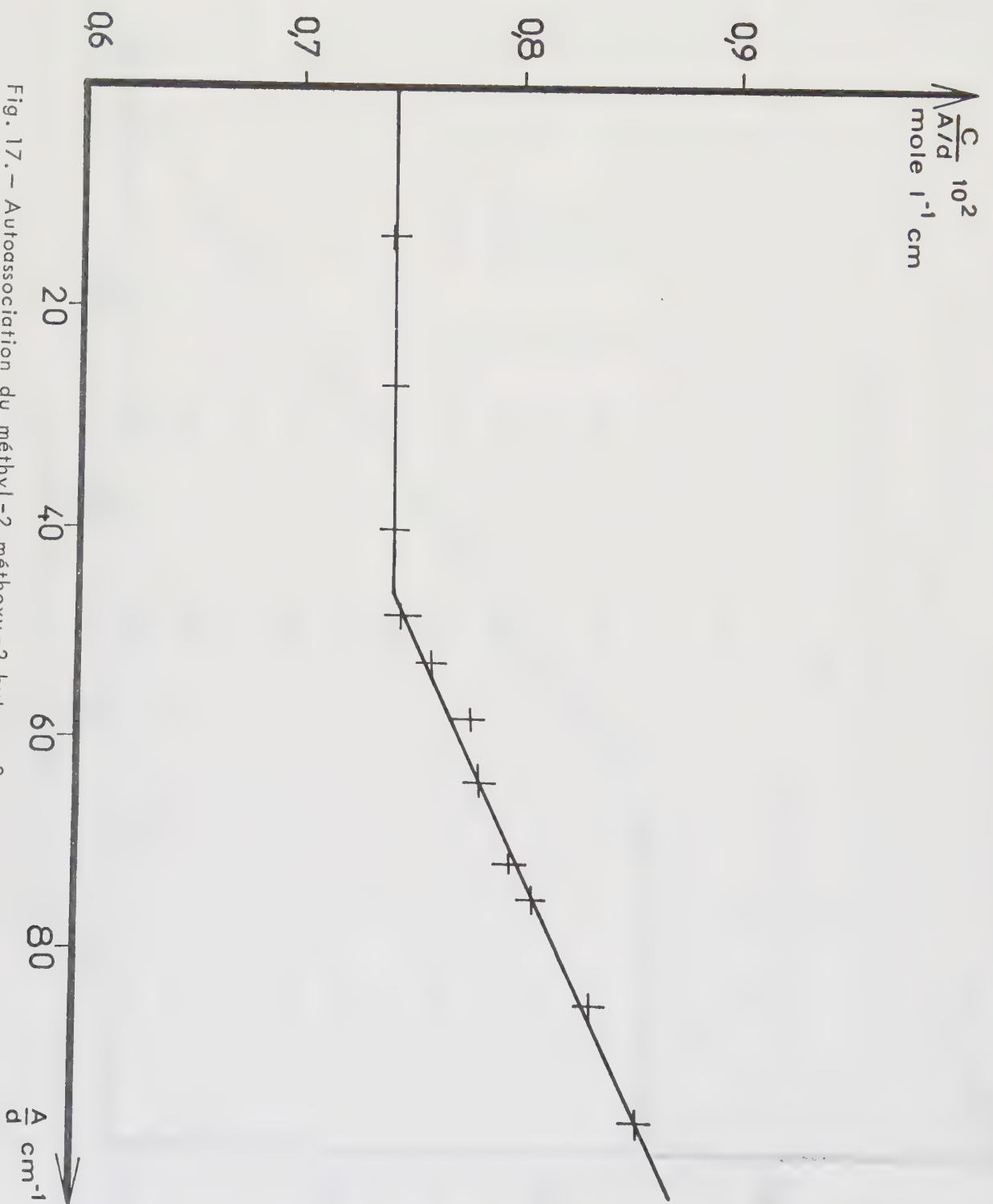


Fig. 17. - Autoassociation du méthyl-2 méthoxy-2 butyne-3.

Le tableau XXXVI rassemble les résultats numériques relatifs à l'étude du vibreur libre ν_{OH} . La courbe $\frac{A_I(\nu_{OH})}{d \cdot C_t}$ est représentée sur la figure 18.

Il n'est possible de déterminer que la somme $(K_2 + K_{2'})$ car il n'y a pas de raison pour que la constante K_2 ait la même valeur que celle trouvée pour le méthyl-2 butanol-2 où la liaison $O-H \dots \pi$ n'était pas à envisager.

$$\varepsilon_0 = 87,0 \pm 0,3 \text{ mole}^{-1} \text{ l. cm}^{-1} \text{ d'où}$$

$$K_2 + K_{2'} = 1,135 \pm 0,037 \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$$

La figure 19 représente la variation de $\frac{C}{A/d} = f(A/d)$ et conduit à la valeur $K = 0,688 \pm 0,08 \text{ mole}^{-1} \text{ l.}$

d) Discussion des résultats

Le tableau XXXVII récapitule les résultats obtenus pour les constantes de dimérisation.

Les deux méthodes employées conduisent à des valeurs différentes, puisque la première est basée sur l'hypothèse du dimère ouvert tandis que la seconde envisage seulement la formation de dimères fermés.

L'adaptation de la méthode du laboratoire à un mélange de dimères ouverts et fermés conduit aux expressions générales suivantes (109) :

$$\frac{A_I(\nu_{OH})}{d \cdot C_t} = \varepsilon_I(\nu_{OH}) \left[1 - (K_{20} + 2K_{2f} + K_{2'0}) C_t \right]$$

$$\text{et } \frac{A_I(\nu_{CH})}{d \cdot C_t} = \varepsilon_I(\nu_{CH}) \left[1 - (K'_{20} + K'_{2'0} + 2K'_{2'f}) C_t \right]$$

- TABLEAU XXXVI -

Autoassociation de $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$. Solvant CCl_4 .

C mole. l^{-1}	d cm	$\text{Cd} \cdot 10^3$	A_{OH}	A / Cd	A / d	$\frac{\text{C}}{A/d} \cdot 10^2$
0,0108	0,5533	6	0,5123	85,38	0,9299	1,1711
0,0154	0,3886	5,999	0,51215	85,36	1,318	1,1715
0,0267	0,22465	6	0,5011	83,51	2,23	1,1974
0,0399	0,15015	5,999	0,4907	81,79	3,268	1,225
0,0496	0,121	5,999	0,49165	81,95	4,063	1,2202
0,0594	0,1009	5,995	0,4896	81,66	4,852	1,2244
0,0799	0,075	5,999	0,473	78,83	6,306	1,2685
0,1014	0,0592	5,999	0,462	77,0	7,804	1,2987
0,1507	0,0398	5,999	0,43265	72,11	10,87	1,3866
0,1999	0,03	5,999	0,3991	66,52	13,33	1,5033

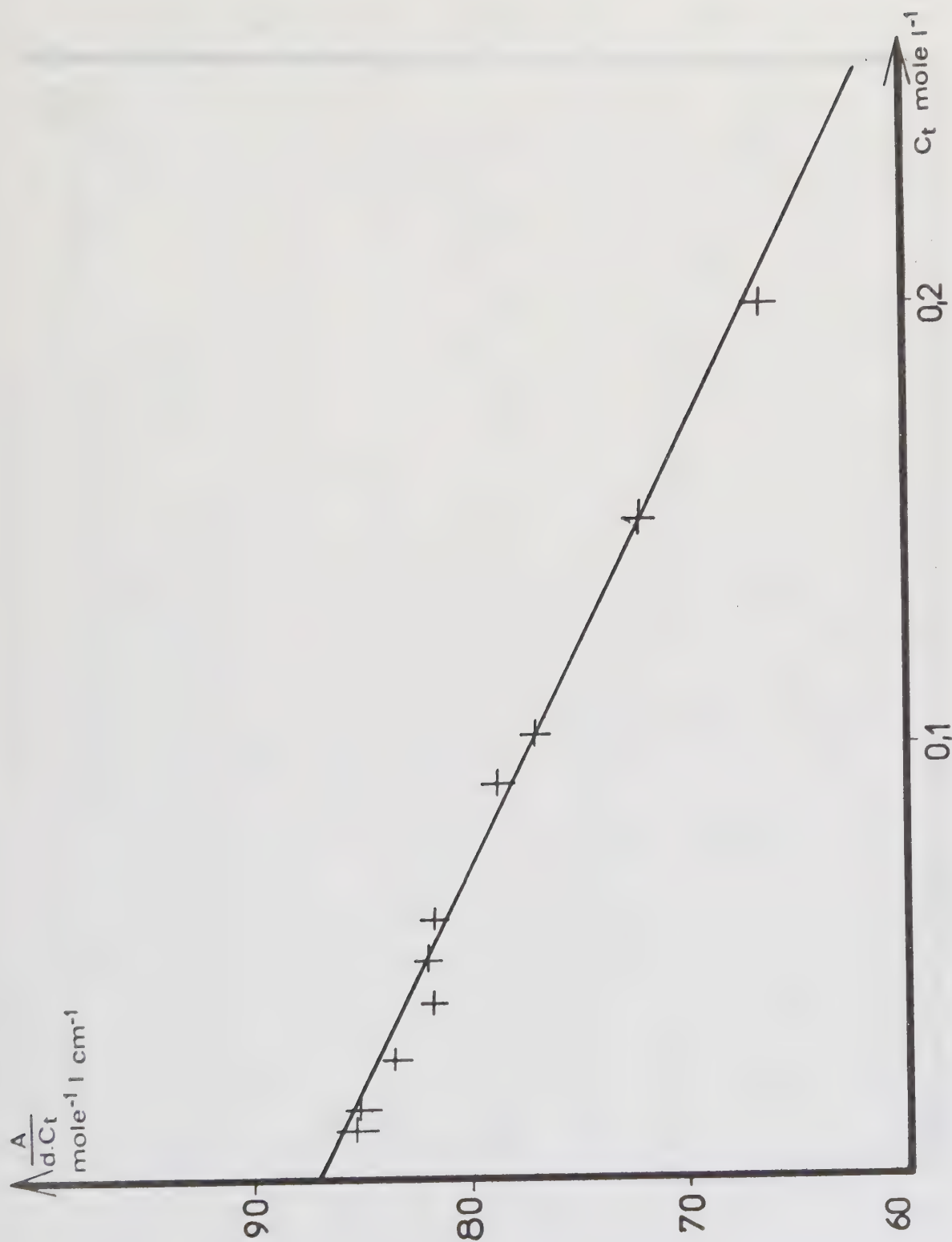


Fig. 18.— Autoassociation du méthyl-2 butyne-3 ol-2.

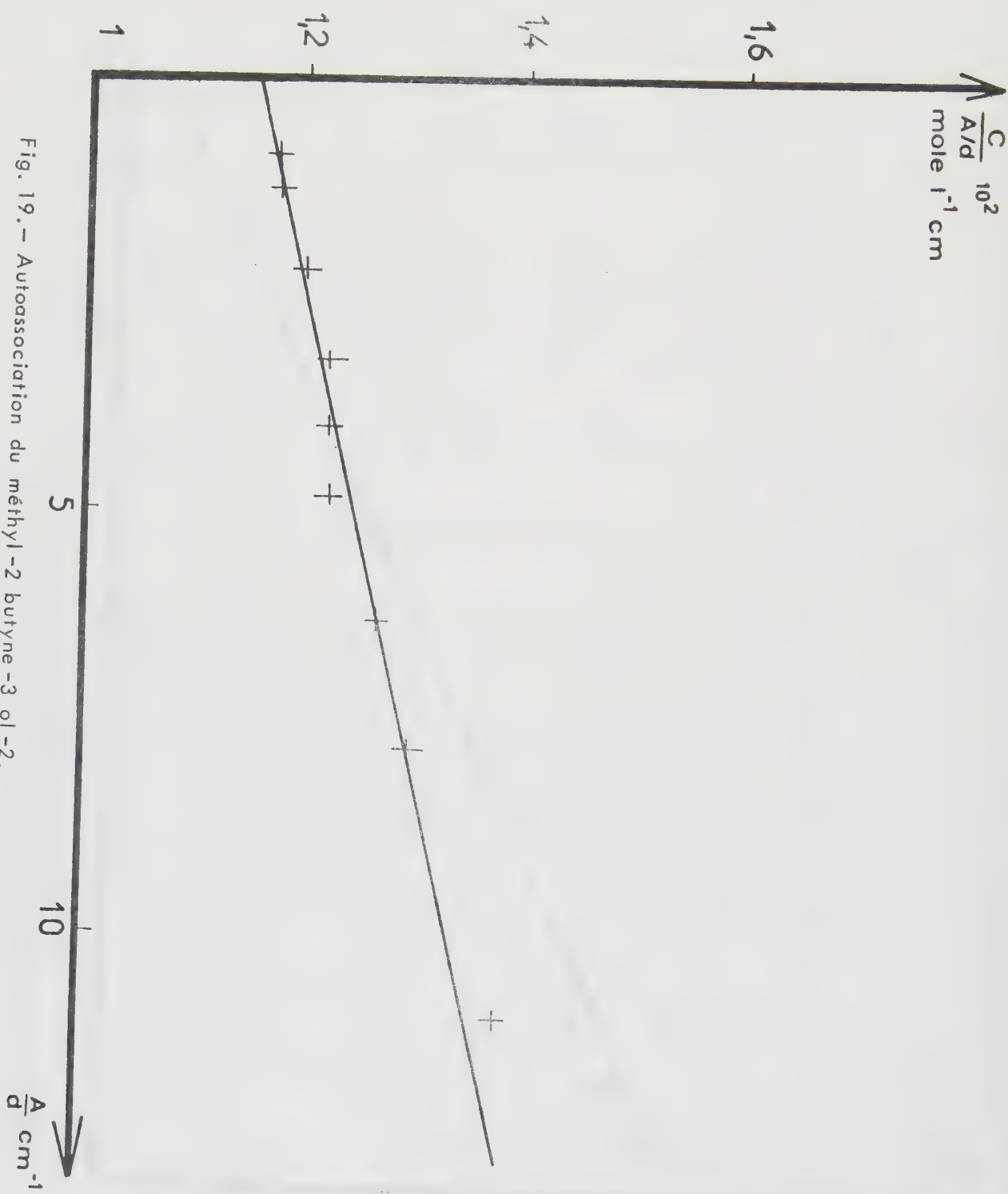
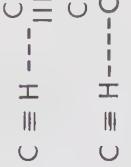
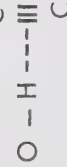
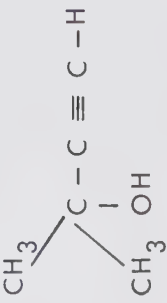


Fig. 19. - Autoassociation du méthyl-2 butyne-3 ol-2.

Résultats obtenus sur les constantes des équilibres de formation des dimères pour le méthyl-2 butyne-3 ol-2 et ses dérivés.

Composé	Dimères présents en solution diluée	Constantes de dimérisation	Méthode du laboratoire	Méthode de Pineau
	ouverts O - H --- OH fermés	K _{2o} K _{2f}	K _{2o} + 2K _{2f} = 0,995	K = 0,705
	ouverts  ouverts C ≡ H --- OCH ₃ fermés	K' _{2o} K' _{2'o} K' _{2'f}	K' _{2o} + K' _{2'o} + 2K' _{2'f} = 0,276	K = 0,211
	ouverts O - H --- OH fermés  ouverts	K _{2o} K _{2f} K _{2'o}	K _{2o} + K _{2'o} + 2K _{2f} = 1,06	K = 0,773
	ouverts O - H --- OH fermés	K _{2o} K _{2f}	K _{2o} + 2K _{2f} = 1,135	K = 0,688

K_{i0} et K_{if} sont les constantes d'équilibre de formation des dimères de type M_i ouverts et fermés :

Constantes -----	Type du dimère M_i -----	Structure du dimère -----
K_{20}	M_2 O-H O	ouvert
K_{2f}		fermé
$K_{2'0}$	$M'_{2'}$ OH π	ouvert
K'_{20}	$M'_{2'} \equiv$ C-H π	ouvert
$K'_{2'0}$	$M'_{2'} \equiv$ C-H ... O	ouvert
$K'_{2'f}$		fermé

Dans le cas simple du méthyl-2 butanol -2, les dimères de type M_2 sont les seuls à être envisagés, ce qui conduit à

$$\frac{A_I(\nu_{OH})}{d \cdot C_t} = \epsilon_I(\nu_{OH}) \left[1 - (K_{20} + 2K_{2f}) C_t \right]$$

Cette relation est également utilisable pour le méthyl-2 butyne -3 ol-2 les dimères de type $M_{2'}$ étant inexistant, d'où $K_{2'0} = 0$.

Si les dimères M_2 sont présents en solution exclusivement sous forme cyclique, on peut poser $K_{20} = 0$ et

$$\frac{A_I(\nu_{OH})}{d \cdot C_t} = \epsilon_I(\nu_{OH}) \left[1 - 2K_{2f} C_t \right]$$

ce qui conduit à une constante de dimérisation égale à la moitié de celle calculée précédemment. Pour le méthyl-2 butanol -2 par exemple

$$K_{2f} = \frac{0,995}{2} = 0,497 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l.}$$

Nous constatons que la valeur obtenue par la méthode de Pineau est plus élevée ($0,705 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l}$).

Ce désaccord rejoint les constatations faites par HAMMACKER (108).

La linéarité de la courbe $\frac{C}{A/d} = f\left(\frac{A}{d}\right)$ utilisée dans la méthode de Pineau ne prouve pas la formation de dimères exclusivement cycliques.

En conclusion, pour les composés étudiés, dimères ouverts et fermés coexistent en solution et les valeurs du tableau XXXVII (colonne 4) représentent en définitive la somme des constantes relatives aux équilibres de formation des différents dimères.

III - COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR INFRAROUGE A CEUX D'AUTRES TECHNIQUES.

Devant les difficultés du problème, il nous a paru nécessaire d'étayer les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge en utilisant d'autres techniques et plus spécialement la dipolmétrie et la cryométrie (110).

Nous rapporterons brièvement ces résultats sans prétendre les avoir menés à bien en qualité de spécialiste.

1° - Dipolmétrie.

Pour le méthyl-2 méthoxy-2 butyne-3, la variation de la constante diélectrique (D) dans CCl_4 est linéaire jusqu'à $0,5 \text{ mole l}^{-1}$, ce qui traduit une autoassociation peu intense.

Pour les alcools méthyl-2 butanol-2 et méthyl-2 méthoxy-2 butyne-3, la variation $\frac{dD}{dx} = f(x)$ est représentée par une courbe d'allure parabolique qui traduit les variations du facteur g durant la dilution. g est un facteur introduit par KIRWOOD et FROLICH (111) (112) dans l'expression de la polarisation statique afin de tenir compte du nombre de dipôles voisins du dipôle considéré et des angles privilégiés de distribution des autres dipôles.

$$g = 1 + n \overline{\cos \gamma}$$

où n est le nombre de dipôles appartenant à une sphère entourant immédiatement chaque dipôle et γ l'angle moyen formé entre les moments dipolaires d'une paire arbitraire de dipôles.

En l'absence d'interactions moléculaires spécifiques à moyenne distance $\overline{\cos \gamma} = 0$ d'où $g = 1$.

La formule de Frölich peut s'écrire :

$$P_{0r2} = \frac{4\pi N \mu^2 g}{9 k_T} = \frac{1}{x_2} \frac{M_{12}}{d_{12}} \left(\frac{\epsilon_{012} - 1}{\epsilon_{012} + 2} - \frac{\epsilon_{\infty 12} - 1}{\epsilon_{\infty 12} + 2} \right) \frac{(2\epsilon_{012} + \epsilon_{\infty 12})(\epsilon_{012} + 2)}{3\epsilon_{012}(\epsilon_{\infty 12} + 2)}$$

μ : moment dipolaire de la molécule soluté polaire

M_{12} : masse moléculaire définie par $M_{12} = M_1 x_1 + M_2 x_2$

d_{12} : densité du mélange

$\frac{1}{x_2} \frac{M_{12}}{d_{12}}$ est équivalent à $\frac{1}{V_2}$ (V_2 étant le nombre de moles de soluté par unité de volume de solution).

Les indices 1 désignent le solvant, 2 le soluté polaire et 12 le mélange.

La relation précédente permet de tracer les courbes $\mu^2 g$ en fonction de la fraction molaire X_2 pour les deux alcools et l'éther (figures 20, 21 et 22).

Ces courbes passent par un minimum situé d'autant plus vers les hautes concentrations que l'alcool est moins associé.

Pour l'alcool saturé, le minimum observé se situe à une concentration en alcool assez élevée. Pour l'alcool acétylénique, le minimum est au contraire peu prononcé.

Au-delà du minimum, les courbes remontent pour tendre vers la valeur de l'alcool pur. La pente de cette partie de courbe est très faible dans le cas du méthyl-2 méthoxy-2 butyne-3.

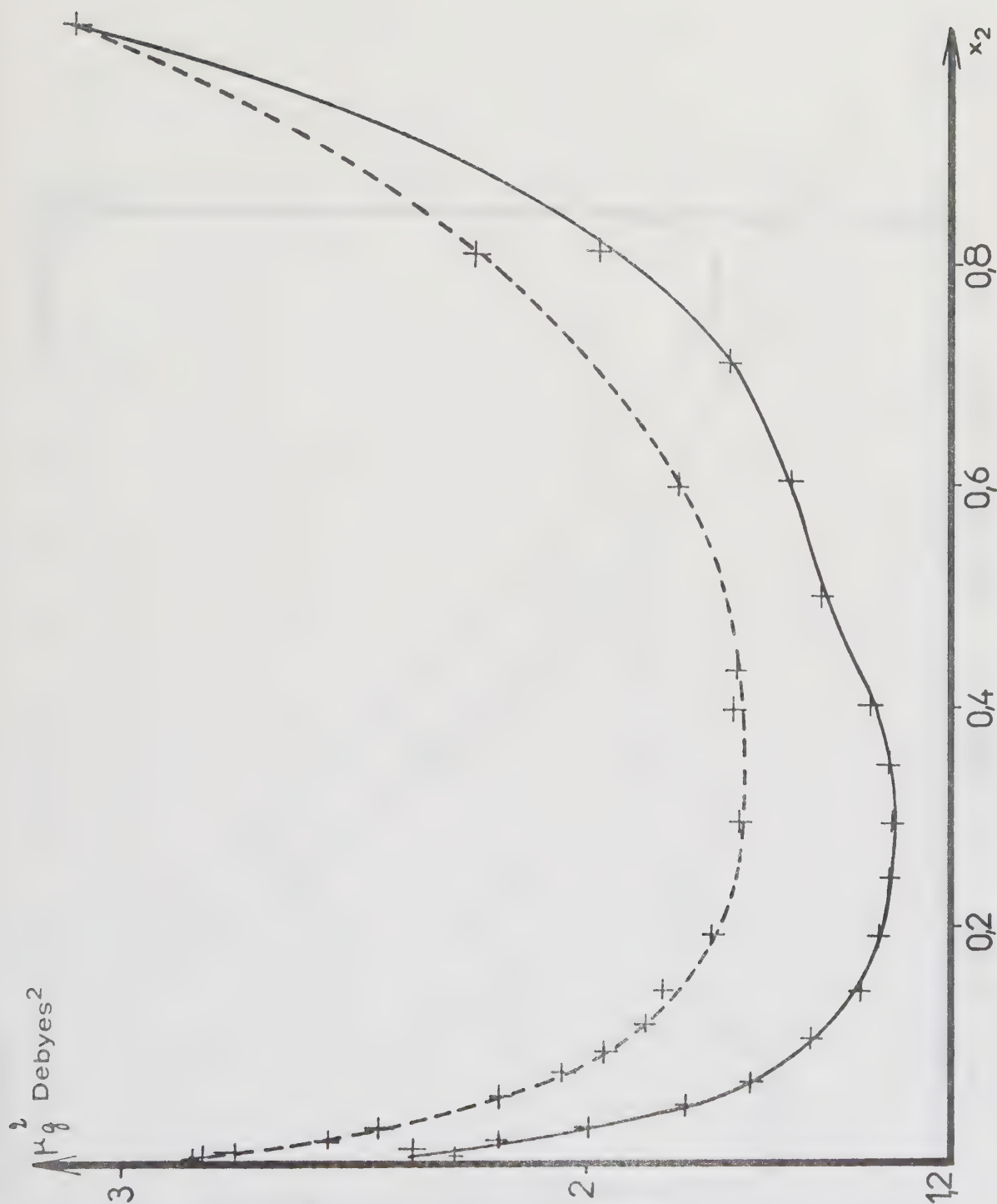
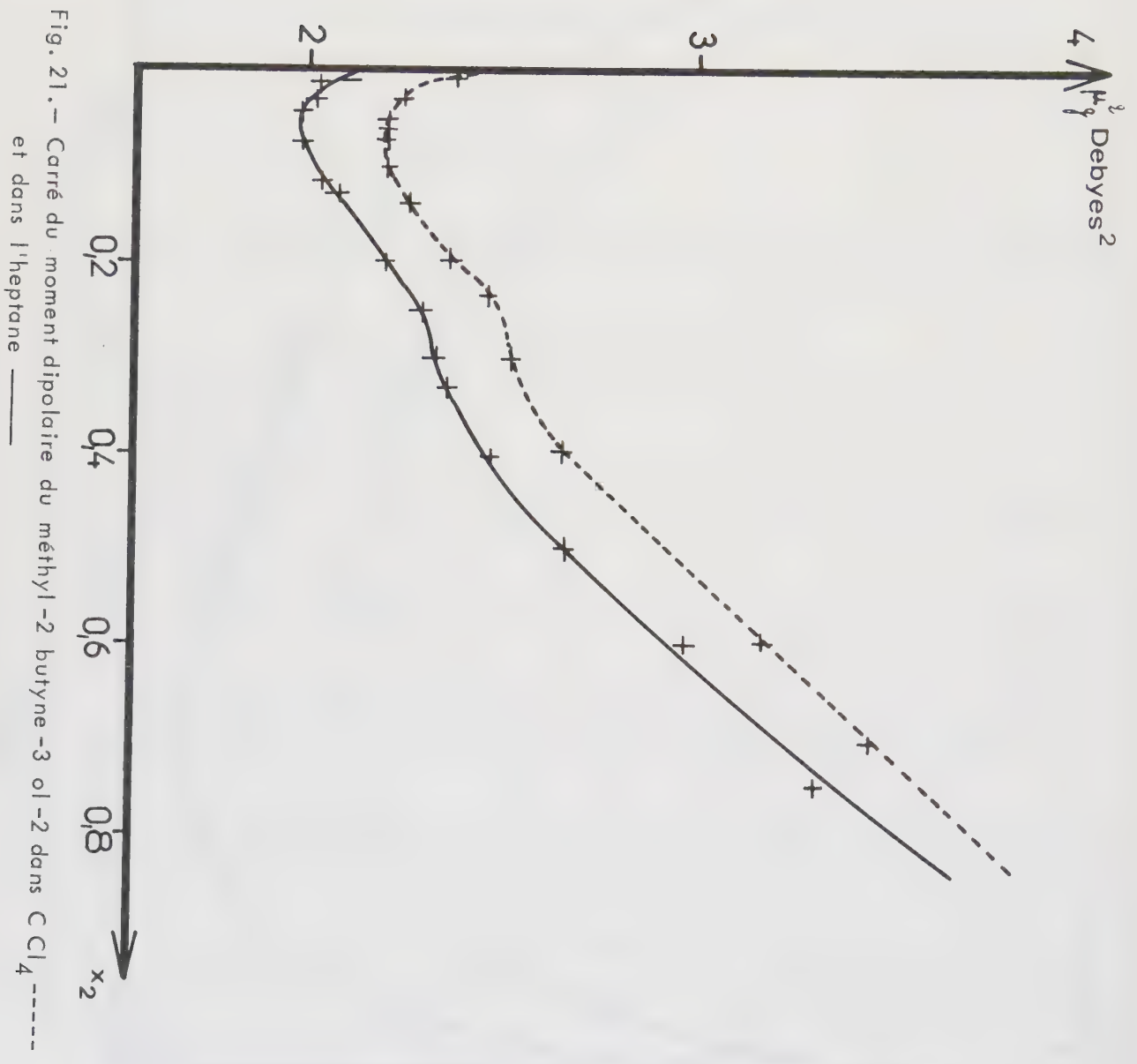


Fig. 20. — Carré du moment dipolaire du méthyl-2 butanol-2 dans CCl_4 ----
et dans l'heptane —



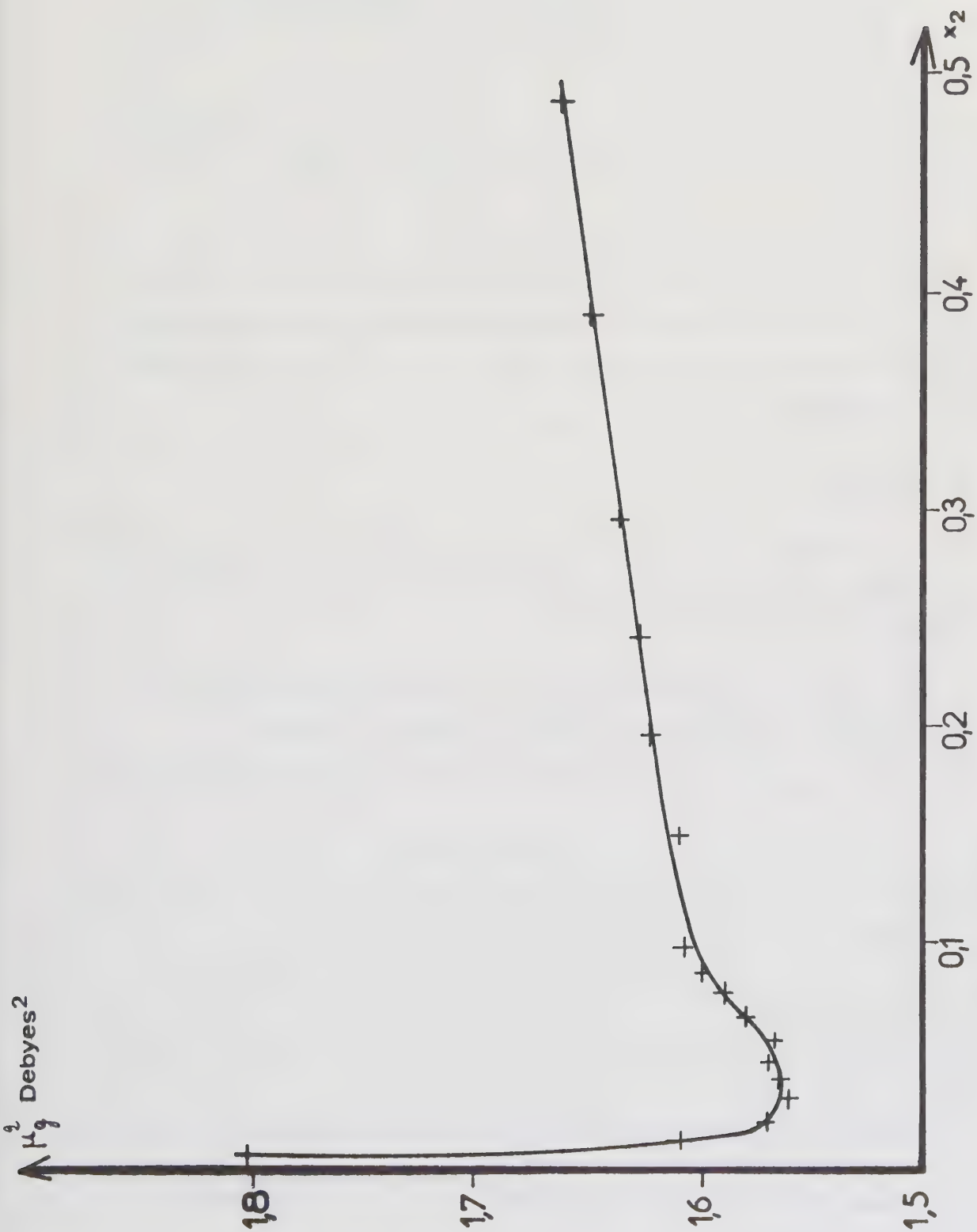


Fig. 22. - Carré du moment dipolaire du méthyl-2 méthoxy-1 butyne-3 dans CCl_4 .

Il semble donc qu'aux faibles concentrations dans CCl_4 , l'association des alcools se fait sous forme de chaînes cycliques dont la présence se traduit par une diminution du moment dipolaire moyen.

Aux fortes concentrations, par contre, les chaînes ouvertes seraient prépondérantes d'où l'augmentation apparente du moment dipolaire.

Il est probable que des polymères de degré n petit (4, 3 et même 2) sont présents sous forme cyclique dans les solutions de concentrations faibles. Dans ce cas, la liaison $\text{OH} \dots \text{O}$ n'est plus rectiligne. La sensibilité de l'appareil de mesure des constantes diélectriques n'a pas permis de quitter le domaine de l'autoassociation.

2° - Cryométrie.

La méthode utilisée est celle mise au point par Mlle JOSIEN et coll. (105) et consiste à comparer les résultats obtenus, dans le même solvant (Fréon 112), par spectroscopie IR et par cryométrie.

Des mesures cryométriques ont permis de vérifier l'absence de toute forme autoassociée en solution diluée de méthyl-2, méthoxy-2 butyne-3.

Pour les deux alcools, les résultats sont consignés dans le tableau XXXVIII.

- TABLEAU XXXVIII -

Alcool	$K_{20} + K_{2f}^{(a)}$ $\pm 10 \%$	$K_{20} + 2K_{2f}^{(b)}$ $\pm 10 \%$	K_{20}	K_{2f}	$\theta^{(c)}$
$(\text{CH}_3)_2 \underset{\text{OH}}{\text{C}} - \text{C} = \text{C} - \text{H}$	7	14	0	7	$0 \% < \theta < 30 \%$
$(\text{CH}_3)_2 \underset{\text{OH}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	7	13	1	6	$0 \% < \theta < 45 \%$

a : constantes déterminées par cryométrie.
b : constantes déterminées par infrarouge
c : $\theta = \frac{K_{20}}{K_{20} + K_{2f}}$

} concentrations exprimées en fractions molaires.

Ces résultats montrent qu'aux faibles concentrations, le méthyl-2 butyne-3-ol se comporte comme son homologue saturé, le faible pouvoir donneur-accepteur de protons du groupement éthyne n'autorisant pas la formation de liaisons d'hydrogène. Les deux alcools manifestent une tendance analogue à s'associer : constantes de dimérisation très voisines et même structure des dimères à prédominance fermée.

En conclusion, l'alcool acétylénique $(\text{CH}_3)_2 - \underset{\text{OH}}{\text{C}} - \text{C} \equiv \text{CH}$, comme son homologue saturé, s'autoassocie à faible concentration en donnant surtout des dimères fermés.

■■■■■■■■

CONCLUSION

La fréquence de vibration de la triple liaison des alcynes $\text{XC} \equiv \text{CY}$ dépend de la masse des substituants X et Y, du couplage des vibrations de même symétrie et dans une certaine mesure de l'électronégativité des substituants X et Y.

Si les complexes alcynes - Ag^+ ont une structure particulière qui rend délicate toute comparaison, en revanche, l'étude du déplacement de fréquence du vibreur ν_{OH} du phénol permet de constater que les alcynes sont des bases faibles, plus fortes cependant que les alcènes et le benzène. Le déplacement de la triple liaison vers le milieu de la chaîne carbonée en renforce le caractère basique.

L'acidité du proton acétylénique est faible, inférieure à celle des protons du phénol et du pyrrole, elle augmente considérablement lorsque la triple liaison éthyne est conjuguée à une triple liaison CN.

L'étude des corrélations entre la pente BHW des alcynes-1 ou les constantes d'équilibre des associations moléculaires par liaison d'hydrogène entre les alcynes-1 et les accepteurs de proton d'une part et les facteurs σ_I et σ_R des substituants d'autre part, permet de constater la contribution des effets mésomères dans l'acidité du proton éthyne.

La faible autoassociation des alcynes -1 est correctement représentée par le modèle de Coggeshall et Saier, repris par Lauransan et Saumagne : avant $0,1 \text{ mole l}^{-1}$ les alcynes -1 sont sous forme de monomère, de $0,1$ à $0,3 \text{ mole l}^{-1}$ apparaissent les dimères, puis au-delà, les polymères d'ordre supérieur.

Les alcools acétyléniques sont plus autoassociés, l'oxygène étant plus basique que la triple liaison. Une étude menée conjointement par spectroscopie infrarouge, par dipolmétrie et par cryométrie nous a montré la prédominance des dimères fermés à faible concentration.

En plus des résultats précédents, l'intérêt de cette étude est de montrer que la chromatographie gaz-liquide est une technique intéressante pour déterminer les constantes thermodynamiques des complexes donneur-accepteur. C'est cet aspect de notre travail qui devrait bénéficier de développements futurs.

■■■■■■■■

ANNEXE

ORIGINE ET PURIFICATION DES PRODUITS UTILISES

1°) - Composés acétyléniques.

Les alcynes normaux étudiés :

Pentyne - 1	Heptyne - 2
Pentyne - 2	Heptyne - 3
Hexyne - 2	Octyne - 2
Hexyne - 3	Octyne - 3
Heptyne - 1	Octyne - 4

sont soit des produits préparés au laboratoire par la méthode classique (13), soit des produits commerciaux (Fluka, Schuchardt).

Le chlorure et le bromure de propargyle $\text{X CH}_2 \text{C} \equiv \text{CH}$ sont distribués par Schuchardt ainsi que le méthyl - 2 butyne - 3 ol. 2.

Les dérivés siliciés $(\text{CH}_3)_3 \text{Si C} \equiv \text{CH}$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{Si C} \equiv \text{CH}$ et germanié $(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{Ge C} \equiv \text{CH}$ ont été préparés par les méthodes de CADIOT (116) et MAZEROLLES (117).

La synthèse des dérivés oxygénés et soufrés : éthoxyéthyne $\text{C}_2\text{H}_5 \text{O C} \equiv \text{CH}$, éthoxypropyne $\text{C}_2\text{H}_5 \text{O CH}_2 \text{C} \equiv \text{CH}$, éthylthioéthyne $\text{C}_2\text{H}_5 \text{S C} \equiv \text{CH}$ et éthylthio-propyne $\text{C}_2\text{H}_5 \text{S CH}_2 \text{C} \equiv \text{CH}$ a été réalisée au laboratoire par LORGEAU respectivement selon les méthodes (118) (119) (120) et (121).

Enfin, le propyne nitrile $\text{HC} \equiv \text{C CN}$ a été préparé par CORNU (15).

Tous ces produits ont été distillés ou redistillés peu avant usage sur colonne Podbielniak ou sur colonne à bande tournante Haage. Ils sont conservés à l'abri de la lumière et de l'humidité à basse température sur tamis moléculaires.

2°) - Solvants.

Le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, le benzène et l'heptane sont les solvants pour spectroscopie de Merck et ont été utilisés après passage sur tamis moléculaires.

Les solvants employés pour tracer les diagrammes B H W sont des produits commerciaux Fluka ou Schuchardt qualité pour spectrographie ou purissimum : C_6H_5 Br, C_6H_5 Cl, acétonitrile, pyridine, triéthylamine et diméthylformamide.

Le dioxanne et le tétrahydrofuranne Prolabo ont été distillés sur sodium.

Le diéthylacétamide (DEA) Fluka a été distillé sur colonne Podbielniak ; le diphénylformamide (DPF) Prolabo a été recristallisé dans $CH_2 Cl_2$.

La pureté des solvants et des composés acétyléniques a été vérifiée le plus souvent par chromatographie gaz - liquide.

■■■■■■

BIBLIOGRAPHIE

- 1) R. MATHIS, M.C. SERGENT, P. MAZEROLLES et F. MATHIS.—
Spectrochim. Acta, 1964, 20, 1407.
- 2) J. SOULIÉ, A. WILLEMART.— C.R. Acad. Sci., 1960, 251, 727.
- 3) M. FONTAINE, J. CHAUVELIER et P. BARCHEWITZ.— Bull. Soc. chim.
1962, 2145.
- 4) LEVIN et MEYER.— J. Opt. Soc. amer. 1928, 16, 137.
- 5) N. SHEPPARD, D.M. SIMPSON.— Quart. Rev., 1950, 4, 131.
- 6) L.J. BELLAMY.— Advances in infrared group frequencies. Methuen. Londres
1968.
- 7) J. DALE.— Chemistry of Acetylenes. Edit. H.G. VIEHE. Marcel Dekker
New-York. 1969.
- 8) B. WOJTKOWIAK et R. QUEIGNEC.— C.R. Acad. Sci., 1966, 262, 811.
- 9) H. SIEBERT.— Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorga-
nischen Chemie. Springer, Berlin, 1966.
- 10) V. GALASSO et A. BIGOTTO.— Spectrochim. Acta., 1965, 10, 115.
- 11) LORD et MILLER.— Applied. Spectroscopy. 1956, 10, 115.
- 12) E.A. GASTILOVICH, D.N. SHIGORIN.— Optics and spectr. 1967, 334.
- 13) B. WOJTKOWIAK.— Thèse Caen 1961.
- 14) P.V. HUONG, J. LASCOMBE et M.L. JOSIEN.— J. Chim. phys. 1961,
58, 694.
- 15) G. CORNU.— Thèse 3ème cycle Nantes, 1971.
- 16) A.D. BUCKINGHAM.— Proc. Roy. Soc. 1958, A 248, 169.
- 17) E.A. GASTILOVICH, D.N. SHIGORIN et N.V. KOMAROV.— Optics and
Spectroscopy ; 16, 1964, 24.
- 18) W. GORDY et W.J. ORVILLE THOMAS.— J. chem. Phys. 1956, 24, 439.
- 19) L. PAULING.— The Nature of the Chemical Bond., 3^e édition, 1960.

- 20) B.C. PATTERSON et M. SEAKINO.— Trans. Faraday Soc. 1967, 63, 1863.
- 21) W. ZEIL et H. BUCHERT.— Z. phys. Chem., 1963, 38, 47.
- 22) L.J. BELLAMY.—
- 23) L.J. BELLAMY.— "The infrared spectra of complex molecules" 2e edition.
Londres Methuen, 1959, p. 389.
- 24) W. GORDY.— J. chem. Phys. 1946, 14, 305.
- 25) V.R. NAST et J. GREMM.— Z. anorg. allg. chem. 1963, 325, 62.
- 26) A.N. RODIONOV, G.V. TIMOFEYUK, T.V. TALALAEVA,
D.N. SHIGORIN et K.A. KOCHESHKOV.— Izvest.
Akad. Nauk. SSSR., Ser. Khim. 1965, 42.
- 27) C.R. HUNT et K. WILSON.— J. chem. Phys. 1961, 34, 1301.
- 28) A.G. MORITZ.— Spectrochim. Acta ; 1967, 23, 167.
- 29) I. KANESAKA, K. TAKEDA et K. KAWAI.— Bull. chem. Soc. Jap., 1972,
45, 650.
- 30) J.K. BROWN et J.K. TYLER.— Proc. Chem. Soc. 1961, 13.
- 31) R. WEST et P.C. JONES.— J. amer. Chem. Soc. 1969, 91, 6156.
- 32) C. CHARRIER, M.P. SIMONNIN, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT.—
C.R. Acad. Sci., 258, 1537.
- 33) R. NYQUIST.— Spectrochim. Acta. 1965, 21, 1245.
- 34) A.A. PETROV et G.I. SEMENOV.— Zh. Obshchei Khim. 1957, 27, 2947.
- 35) R.E. KAGARISE.— J. amer. Chem. Soc. 1955, 77, 1377.
- 36) A.A. PETROV, V.B. LEBEDEV et I.G. SAVICH.— Zh. Obshch. Khim.
1962, 32, 658.
- 37) R.A. NYQUIST.— Spectrochim. Acta. 1971, 27A, 2513.
- 38) R.A. NYQUIST, T.L. REDER, G.R. WARD et G.J. KALLOS.— Spectrochim.
Acta. 1971, 27A, 541.
- 39) R. VESSIERE et F. THERON.— C.R. Acad. Sci., 1962, 255, 3424.
- 40) C. LAURENCE et B. WOJTKOWIAK.— Ann. Chim., 1970, 5, 163.
- 41) J.K. WILMSHURST.— J. chem. Phys. 1957, 27, 1129.
- 42) J. HUHEEY.— J. phys. Chem. 1966, 70, 2086.
- 43) T.V. YAKOVLEVA et A.A. PETROV.— Opt. i Spektros. 1961, 11, 594.
- 44) J.C. HABLOT.— Thèse Docteur-ingénieur Lyon 1965.
- 45) J.E. KATON et N.T. Mac DEVITT.— Spectrochim. Acta. 1965, 21, 1717.
- 46) W.F. EDGELL, R.M. POTTER.— J. Chem. Phys., 1956, 24, 80.
- 47) J.C.D. BRAND et J.K.G. WATSON.— Trans. Faraday Soc. 1960, 56,
1582.

- 48) L. BRANDSMA, H.J.T. BOS et J.F. ARENS.— Chemistry of Acetylenes. Marcel Dekker. New York 1969.
- 49) J. FICINI et C. BARBARA.— Bull. Soc. Chim. 1964, 871.
- 50) A.J. HUBERT et H.G. VIEHE.— J. Chem. Soc. 1968, 228.
- 51) H.G. VIEHE.— Chemistry of Acetylenes. Marcel Dekker New York 1969.
- 52) E.C. ASHBY et W.E. FOSTER.— J. Org. Chem. 1964, 29, 3225.
- 53) J. SOULIÉ et P. CADIOT.— Bull. Soc. Chim. 1966, 3846.
- 54) H. DEMARNE et P. CADIOT.— Bull. Soc. Chim. 1968, 205.
- 55) — id — — id — 1968, 216.
- 56) W. VOSKUIL et J.F. ARENS.— Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1962, 81, 993.
- 57) C. CHARRIER, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT.— Bull. Soc. Chim. 1966, 1002.
- 58) J. BENÄM.— Compt. Rend. 1965, 261, 1966.
- 59) H. HARTMANN et G. KÜHL.— Z. anorg. allg. chem., 1961, 312, 186.
- 60) R.W. BAYER.— Ph. D Thèse Purdue University. 1961.
- 61) D.A. RAMSAY.— J. amer. chem. Soc. 1952, 74, 72.
- 62) WINSTEIN et LUCAS.— J. amer. chem. Soc. 1938, 60, 836.
- 63) R. QUEIGNEC et B. WOJTKOWIAK.— Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, 3829.
- 64) J.H. PURNELL.— Gas chromatography. 1966. A.B. LITTLEWOOD éd., The institute of Petroleum 1967, p. 3.
- 65) E. GIL-AV, J. HERLING et J. SHABTAI.— J. Chromatog. 1958, 1, 508.
E. GIL-AV et J. HERLING.— Journées Hellènes de séparation immédiate et de chromatographie. Athènes. 19-24 Septembre 1965, p. 167.
- 66) M.A. MUHS et F.T. WEISS.— J. amer. Chem. Soc. 1962, 84, 4697.
- 67) R.J. CVETANOVIC, F.J. DUNCAN, W.E. FALCONER et R.J. IRWIN.— J. amer. Chem. Soc. 1965, 87, 1827.
- 68) G.K. HELMKAMP, F.L. CARTER et H.J. LUCAS.— J. am. chem. Soc. 1956, 79, 1306.
- 69) F.A. LONG et W.F. Mc DEVIT.— J. maer. chem. Soc. 1952, 74, 1773.
- 70) M.L. PETERSON et J. HIRSCH.— J. Lipid. Res. 1959, 1, 132.
- 71) F. et H. ROSSOTTI.— The determination of stability constants. Mc Graw-Hill 1961.
- 72) F.R. HEPNER, K.N. TRUEBLOOD et H.J. LUCAS.— J. amer. chem. Soc. 1952, 74, 1333.
- 73) J.R. CONDER.— J. chromatog. 1969, 39, 273.
- 74) J.S. DEWAR.— Bull. Soc. Chim. 1951, C., 71.

- 75) C. BINET, R. ROMANET et B. WOJTKOWIAK.— Bull. Soc. Chim., 1962, 1787.
- 76) P. PINEAU.— Thèse Bordeaux 1961.
- 77) R. WEST et C.S. KRAIHANZEL.— J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 765.
- 78) L.P. KUHN et R.E. BOWMAN.— Spectrochim. Acta, 1967, 23A, 189.
- 79) Z. YOSHIDA, N. ISHIBE et H. OZOE.— J. amer. chem. Soc., 1972, 94, 4948.
- 80) D. BLOSER, J. MURPHY et J.N. SPENCER.— Canad. J. Chem., 1971, 49, 3913.
- 81) D.L. POWELL et R. WEST.— Spectrochim. Acta, 1964, 20, 983.
- 82) N. FUSON, P. PINEAU et M.L. JOSIEN.— J. Chim. phys., 1958, 454.
- 83) E.M. ARNETT, L. JORIS, E. MITCHELL, T.S.S.E. MURTY, T.M. GORRIE et P.V.R. SCHLEYER.— J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 2365.
- 84) P.V. HUONG et J. LASCOMBE.— C.R. Acad. Sci., 1962, 254, 2543.
- 85) B. CRAWFORD.— J. chem. Phys., 1940, 8, 526.
- 86) L.J. BELLAMY, R.E. WILLIAMS et H.E. HALLAM.— Trans. Faraday Soc. 1958, 54, 1120.
- 87) A.R.H. COLE, L.H. LITTLE et A.J. MICHELL.— Spectrochim. Acta, 1965, 21, 1169.
- 88) J.C. LASSEGUES et P.H. HUONG.— Revue du GAMS, 1969, 1, 69.
- 89) A.V. IOGANSEN, G.A. KURKCHI et O.V. LEVINA.— 6e Symposium international de chromatographie en phase gazeuse, Institut du Pétrole, Rome, 20-23 septembre 1966.
- 90) J. NOVAK.— J. chrom., 1967, 28, 391.
- 91) D.F. CADOGAN et J.H. PURNELL.— J. chem. Soc., 1968, A, 2133.
- 92) D.E. MARTIRE et L.Z. POLLARA.— J. chem. Engng. Data, 1965, 10, 40.
- 93) R. QUEIGNEC et B. WOJTKOWIAK.— Bull. Soc. Chim., 1970, 860.
- 94) W. MASSCHELEIN.— Structure et propriétés moléculaires. Tome VII : Hydrocarbures et fonctions univalentes. MASSON et Cie PARIS 1970. p. 364.
- 95) E. GENTRIC, A. LE NARVOR, J. LAURANSAN et P. SAUMAGNE.— J. Chim. phys., 1972, 69, 87.
- 96) N.D. COGGES HALL et E. SÄÏER.— J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 5414.
- 97) L. ABELLO, B. SERVAIS, M. KERN et G. PANNETIER.— Bull. Soc. chim., 1968, 4360.
- 98) J. DOS SANTOS, F. CRUEGE et P. PINEAU.— Journ. Chim. phys. 1970, 67, 826.

- 99) Y. MARQUETON et J. GERBIER.— Journ. of Molec. Struct. 1967, 1, 197.
- 100) J. KREUZER, R. MECKE.— Z. phys. Chem., 1941, B 49, 309.
- 101) J. J. FOX, A. E. MARTIN.— Proc. Roy. Soc., 1937, A 162, 419.
- 102) F. A. SMITH et E. C. CREITZ.— J. Res. nat. Bur. stand. 1951, 46, 145.
- 103) M. V. THIEL, E. D. BECKER, G. C. PIMENTEL.— J. Chem. Phys. 1957, 27, 95.
- 104) U. LIDDEL et E. D. BECKER.— Spectrochim. Acta. 1957, 10, 70.
- 105) J. DOS SANTOS, P. PINEAU, M. L. JOSIEN.— J. Chem. Phys. 1965, 62, 628.
- 106) F. MOLL.— Archiv der Pharmazie 1966, 299, 429.
- 107) P. PINEAU, A. OSSART et H. SAUVETRE.— J. Chim. Phys., 1967, 64, 953.
- 108) HAMMACKER.— J. Phys. Chem., 1965, 69, 2715.
- 109) M. CABANETOS, B. WOJTKOWIAK.— C.R. Acad. Sci. 1969, 268, 751.
- 110) M. CABANETOS.— Thèse 3e cycle. Nantes 1969.
- 111) J. C. KIRKWOOD.— J. chem. Phys. 1939, 7, 911.
- 112) H. FROLICH.— "Theory of Dielectrics" Clarendon Press Oxford. 1949.
- 113) P. V. HUONG.— Thèse Bordeaux 1963.
- 114) M. CHARTON.— J. Org. Chem., 1972, 23, 3684.
- 115) G. SELLIER.— Thèse Nantes 1970.
- 116) M. LE QUAN, J. C. BILLIOTTE et P. CADIOT.— C.R. Acad. Sci., 1960, 251, 730.
- 117) J. F. LABARRE et P. MAZEROLLES.— C.R. Acad. Sci., 1962, 254, 3998.
- 118) E. R. H. JONES, G. EGLINTON, M. C. WHITING et B. L. SHAW.— Organic Syntheses, 1954, 34, 46.
- 119) I. MARSZAK, M. DIAMENT et J. P. GUERMONT.— Mém. Services. Chim. état (Paris) 1950, 35, 67.
- 120) L. BRANDSMA, H. E. WIJERS et C. JONKER.— Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1964, 83, 208.
- 121) G. POURCELOT, P. CADIOT et A. WILLEMART.— C.R. Acad. Sci., 1961, 252, 1630.

■■■■■■■

